STRUKTUR UND EIGENSCHAFTEN VON SAUERSTOFFPEROWSKITEN MIT EDELMETALLKATIONEN SOWIE NB(V), TA(V) UND SB(V)

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
ULRICH TREIBER
aus Stuttgart
1981

84 189

STRUKTUR UND EIGENSCHAFTEN VON SAUERSTOFFPEROWSKITEN MIT EDELMETALLKATIONEN SOWIE NB(V), TA(V) UND SB(V)

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
ULRICH TREIBER
aus Stuttgart
1981

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 20.März 1981

Dekan:	Professor Dr.E.Reinhard
1.Berichterstatter:	Professor Dr.S.Kemmler-Sack
2.Berichterstatter:	Professor Dr.E.Lindner

Meiner hochverehrten Lehrerin,

Frau Professor Dr. Sibylle Kemmler-Sack

danke ich herzlich für die mir zuteil gewordene großzügige Förderung, für das Arbeitsgebiet, die Anleitung und das stetige Interesse an den vorliegenden Untersuchungen verbunden mit wertvollen Anregungen und Diskussionen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548919_0047

A B S T R A C T

Treiber, Ulrich

Struktur und Eigenschaften von Sauerstoffperowskiten mit Edelmetallkationen sowie Nb(V), Ta(V) und Sb(V).

Anhand von röntgenographischen Methoden, Intensitätsberechnungen, Schwingungs- und Reflexionsspektren werden Sauerstoffperowskite mit Edelmetallkationen (Ru^{IV}, Ru^{V}, Ir^{V}, Os^{V}, Os^{VI} und Os^{VII}) sowie mit Nb^{V}, Ta^{V} und Sb^{V} untersucht.

Verbindungen des Typs $A_3BM_2O_9$ (A=Ba; M=Ru (B=Seltenes Erd, Y; Mg, Fe, Co, Ni, Zn, Cd), Ir (B=Co, Ni), Sb (B=Mg,Mn,Co,Ni,Cu,Zn) bzw. Ti (B=Ru, Ir)) kristallisieren in der hexagonalen $BaTiO_3$-Struktur mit geordneter Kationenverteilung: Zwei M_2O_9-Doppeloktaeder sind über BO_6-Gruppen verbrückt; Ausnahmen stellen $Ba_3CuSb_2O_9$ sowie $Ba_3BTi_2O_9$ dar, in denen BMO_9-Einheiten und MO_6-Einzeloktaeder vorliegen. Die Perowskite mit M=Nb, Ta (A=Ba (B= Mn, Co, Ni, Zn); Sr (B=Co, Ni, Zn)) zeigen Ordnungs-Unordnungsphänomene: Mit steigender Temperatur entsteht zunächst eine ungeordnete kubische Phase vom AMO_3-Typ, die sich in eine hexagonale Form (3L-Struktur) mit 1:2 Ordnung zwischen B und M umwandelt. Die am Beispiel von 3L-$Ba_3CoNb_2O_9$ durch weitere Temperaturerhöhung erneut gebildete kubische Modifikation geht bei langsamem Abkühlen wieder in die geordnete hexagonale Form über.

Die Reihe $Ba_2Mg_{1-x}Ca_xOsO_6$ besitzt eine Mischungslücke ($0,0<x<0,75$); in den einheitlichen Ca-reichen Verbindungen findet ein Platztausch zwischen Ba^{2+}(KZ.XII) und Ca^{2+}(KZ.VI) statt.
Im System $Ba_{2-x}La_xLiOsO_6$ wechselt das Osmium seine Wertigkeit von +7 ($x=0$) über +6 ($x=1$) bis +5 ($x=2$). Es wird eine Unterteilung in drei Bereiche beobachtet: Kubische Phase mit $0,0\leq x\leq 1,0$; rhombische innenzentrierte Phase ($1,0<x\leq 1,75$) sowie $x=2$: La_2LiOsO_6; rhombisch, jedoch Verlust der Innenzentrierung.

In den Perowskitvarianten $A^{III}_{2/3}\square_{4/3}Ta_2O_6$ (A=La, Ce, Sm, Eu, Gd) liegen unendlich vernetzte $Ta_2O^{O}_{10/2}$-Gruppen vor, für die - wie auch für die in der 3L-Struktur enthaltenen $M_2O_7O_{4/2}$-Einheiten und andere vernetzte Oktaedergerüste - eine neue Methode der Zuordnung und Rückführung der Schwingungen auf die Moden von isolierten Oktaedern dargestellt ist.

Daneben wird über die Ableitung einer kombinatorischen Formel zur Berechnung der Anzahl von Partitionen einer bestimmten Summe und Klasse aus einem beliebigen Intervall von Elementen berichtet.

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1.	Einleitung	1
2.	Untersuchungsmethoden und theoretische Grundlagen	6
2.1.	Röntgenographische Untersuchungen	6
2.2.	Schwingungsspektroskopie	7
2.2.1.	Punkt- und Faktorgruppenanalyse	7
2.2.2.	Erniedrigung der Lagesymmetrie	12
2.2.3.	Ableitung physikalischer Daten aus schwingungsspektroskopischen Untersuchungen	13
2.2.3.1.	Kraftkonstanten	13
2.2.3.2.	M-O-Abstände und Bindungsgrade	16
2.2.3.3.	Schwingungsamplituden	17
2.2.3.4.	Debye-Waller-Faktor	19
2.2.4.	Schwingungen vernetzter Strukturen	26
2.2.4.1.	Vorbemerkung	26
2.2.4.2.	Dreidimensional unendlich vernetzte Oktaeder; die AMO_3 - Perowskitstruktur	31
2.2.4.3.	Zweidimensional unendlich vernetzte Oktaeder; die K_2NiF_4 - Struktur	34
2.2.4.4.	Doppelschichten von zweidimensional unendlich vernetzten Oktaedern; die $A_3M_2O_7$ - Struktur	38
2.2.4.5.	Zwei dreidimensional unendlich vernetzte Oktaeder; die $A_{2/3}M_2O_6$ - Struktur	43
2.2.4.6.	Die 3 L - Struktur	52
2.3.	Diffuse Reflexionsspektren	71
2.3.1.	Der Charge Transfer	71
2.3.2.	d → d - Übergänge	72
2.3.3.	$4f^n \rightarrow 4f^{n'}$ und $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}d^1$ - Übergänge	76
3.	Eine neue Systematik zur Klassifizierung von Festkörpern	79

Seite

4. Untersuchungen an 1:2 geordneten Perowskiten des Typs $A_3BM_2O_9$ 90
4.1. Vorbemerkung 90
4.2. Verbindungen des Typs $Ba_3BM_2O_9$ (M = Ru, Ir) . . 97
4.2.1. Darstellung, Struktur und Analyse 97
4.2.2. Strukturbestimmung an $Ba_3NiIr_2O_9$ und $Ba_3MgRu_2O_9$ .102
4.2.3. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen . . .107
4.2.4. Magnetische Messung an $Ba_3ZnRu_2O_9$ 113
4.2.5. Diskussion 116
4.3. Verbindungen des Typs $Ba_3B^{III}Ru_2O_9$ 118
4.3.1. Darstellung, Struktur und Analyse 118
4.3.2. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen . . .122
4.3.3. Diskussion 125
4.4. Verbindungen des Typs $Ba_3BTi_2O_9$ (B = Ru, Ir) . .129
4.4.1. Darstellung, Struktur und Analyse 129
4.4.2. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen . . .131
4.5. Verbindungen des Typs $Ba_3B^{II}Sb_2O_9$ 135
4.5.1. Darstellung, Struktur und Analyse 135
4.5.2. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen . . .141
4.5.3. Diffuse Reflexionsspektren und Bandenzuordnung .149
4.5.4. Diskussion 154
4.6. Verbindungen des Typs $A_3B^{II}M_2O_9$ (M = Nb, Ta) . .155
4.6.1. Darstellung und Struktur 158
4.6.2. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen . . .165
4.6.3. Diffuse Reflexionsspektren und Bandenzuordnung .173
4.6.4. Diskussion 182
4.7. Diskussion der Verbindungen der Zusammensetzung $A_3BM_2O_9$ 192

5. Untersuchungen an 1:1 geordneten Perowskiten des Typs A_2BOsO_6 195
5.1. Vorbemerkung 195
5.2. Die Mischkristallreihe $Ba_2Mg_{1-x}Ca_xOsO_6$ 195
5.2.1. Darstellung, Struktur und Analyse 196
5.2.2. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen . . .199
5.2.3. Diskussion 202

Seite

5.3. Die Mischkristallreihe $Ba_{2-x}La_xLiOsO_6$ 203
5.3.1. Darstellung, Struktur und Analyse 203
5.3.2. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen . . .208
5.3.3. Diskussion 212
5.4. Weitere Versuche 214

6. Untersuchungen an Verbindungen des Typs $A^{III}_{2/3}\square_{4/3}Ta_2O_6$ 217
6.1. Darstellung und Struktur 217
6.2. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen . . .220
6.3. Diffuse Reflexionsspektren und Bandenzuordnung .225
6.4. Lumineszenzspektrum von $Eu_{2/3}\square_{4/3}Ta_2O_6$ 230
6.5. Diskussion 232

7. Katalytische Abgasentgiftung von Verbrennungsmotoren 233

8. Experimentelle Angaben 238
8.1. Ausgangsverbindungen 238
8.2. Analysen 239
8.2.1. Bariumbestimmungen 239
8.2.2. Antimonbestimmungen 240
8.2.3. Osmiumbestimmungen 240
8.2.4. Bestimmung des Oxydationsgrades 241
8.3. Röntgenographische Messungen 241
8.4. Intensitätsberechnungen 242
8.5. Dichtebestimmungen 243
8.6. IR-spektroskopische Messungen 243
8.7. FIR-spektroskopische Messungen 244
8.8. Ramanspektroskopische Messungen 244
8.9. Reflexionsspektroskopische Messungen 245

Literaturverzeichnis 246

1. EINLEITUNG

In Sauerstoffperowskiten der allgemeinen Zusammensetzung AMO_3 können sowohl die zwölffach koordinierten A- als auch die Oktaederpositionen von M durch andere Kationen (für A → A', für M → B) substituiert werden: $A_{1-y}A'_yMO_3$ bzw. $AB_{1-x}M_xO_3$ oder bei gleichzeitiger Substitution: $A_{1-y}A'_yB_{1-x}M_xO_3$. Dadurch bietet dieser Strukturtyp eine große Flexibilität und ermöglicht die gezielte Einführung von Elementen in bestimmte Gitterpositionen, wodurch die Eigenschaften in gewünschter Weise modifizierbar sind. Sauerstoffperowskite finden daher eine weite technische Anwendung.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, Perowskite mit Edelmetallen, Ta(V), Nb(V) sowie Sb(V) herzustellen und ihre Eigenschaften zu untersuchen. Neben ihrer Synthese stehen Intensitätsberechnungen und spektroskopische Untersuchungen im Vordergrund.

Mit Abschnitt 2 ist der Arbeit ein Kapitel vorangestellt, das die in den folgenden Teilen verwendeten Methoden einerseits zusammenfassend darstellt und zum anderen einige neue Betrachtungen über die Schwingungsspektren von Festkörpern enthält.

Unter 3. wird eine während dieser Arbeit abgeleitete kombinatorische Formel beschrieben, die es erlaubt, die Anzahl der möglichen Ladungsverteilungen der Kationen für ein gegebenes Anionengerüst zu berechnen.

Das Kapitel 4 handelt von Perowskiten des Typs $AB_{1/3}M_{2/3}O_3$ ≙ $A_3BM_2O_9$ (A = Ba; M = Ru, Ir, Sb, Nb, Ta; bzw. A = Sr; M = Nb, Ta). Daneben sind Untersuchungen an den Systemen $Ba_3BTi_2O_9$ (B = Ru, Ir) enthalten. Der Abschnitt beschäftigt sich insbesondere mit der Ordnung der B- und M-Ionen in den Oktaederzentren. Im Falle der Nb- und Ta- Verbindungen bilden weiterhin Ordnungs-Unordnungsphänomene Gegenstand der Untersuchungen.

Ein weiterer Teil der Arbeit (Kap. 5) befaßt sich mit Osmium-haltigen Perowskiten, darin werden die Mischkristallsysteme zwischen Ba_2MgOsO_6 und Ba_2CaOsO_6 mit Os(VI) sowie zwischen La_2LiOsO_6 und Ba_2LiOsO_6 mit fünf- bis siebenwertigem Osmium beschrieben.

Kapitel 6 hat Verbindungen des Typs $A_{2/3}\square_{1/3}Ta_2O_6$ (A = La, Gd, Ce, Sm, Eu) zum Gegenstand, in denen ein Teil der A-Positionen unbesetzt ist.

Der siebte Teil geht zusammenfassend auf die Anwendung von edelmetallhaltigen Perowskiten bei der katalytischen Nachverbrennung von Autoabgasen ein.

Neben den im folgenden zusammengestellten Ergebnissen wurde über weitere Arbeiten bereits getrennt berichtet:

1) U.Treiber, S.Kemmler-Sack u. A.Fadini
Schwingungsspektroskopische Untersuchungen an den Systemen $Ba_2CaU_{1-x}W_xO_6$ und $Ba_2SrU_{1-x}W_xO_6$.
Z.anorg.allg.Chem. 437, 203 (1977)

2) A. Fadini, I.Jooss, S.Kemmler-Sack, G.Rauser, H.-J.Rother, E.Schillinger, H.-J.Schittenhelm u. U.Treiber
Schwingungsspektroskopische Untersuchungen an geordneten Perowskiten $A_2^{II}BMO_6$. I.
MO_6-Oktaeder: Symmetrie, Kraftkonstanten und Abstände.
Z.anorg.allg.Chem. 439, 35 (1978)

3) S.Kemmler-Sack, W.Wischert u. U.Treiber
Über hexagonale Perowskite mit Kationenfehlstellen. III. Strukturbestimmungen an Verbindungen vom Typ $Ba_2B^{III}_{1/3}\square_{2/3}Re^{VII}O_6$.
Z.anorg.allg.Chem. 444, 190 (1978)

4) S.Kemmler-Sack u. U.Treiber
Über hexagonale Perowskite mit Kationenfehlstellen. VI. Strukturbestimmung an $Ba_8Re_2W_3\square_3O_{24}$ - der ersten hexagonalen Perowskitstapelvarianten vom 24 L - Typ.
Z.anorg.allg.Chem. 451, 129 (1979)

5) A. Fadini, S.Kemmler-Sack, H.-J.Schittenhelm, H.-J.Rother u. U.Treiber
Über hexagonale Perowskite mit Kationenfehlstellen. VII. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen an rhomboedrischen 12 L - Stapelvarianten vom Typ $Ba_4B^{II}(Re_2\square O_{12})$ und $Ba_4B^{III}_{2/3}\square_{1/3}(Re_2\square O_{12})$.
Z.anorg.allg.Chem. 454, 49 (1979)

6) S.Kemmler-Sack, U.Treiber u. A.Fadini
Über hexagonale Perowskite mit Kationenfehlstellen. IX. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen an hexagonalen 5 L - Stapelvarianten vom Typ $Ba_5Ta_4\square O_{15}$ und rhomboedrischen 24 L - Stapelvarianten vom Typ $Ba_8Re_2W_3\square_3O_{24}$.
Z.anorg.allg.Chem. 453, 157 (1979)

7) S.Kemmler-Sack u. U.Treiber
Über hexagonale Perowskite mit Kationenfehlstellen. XII. Strukturbestimmung an $Ba_6W_4\square_2O_{18}$.
Z.anorg.allg.Chem. 455, 65 (1979)

8) A.Fadini, S.Kemmler-Sack, G.Rauser, H.Roller, H.-J.Rother, H.-J.Schittenhelm u. U.Treiber
Schwingungsspektroskopische Untersuchungen an geordneten Perowskiten A_2BMO_6. II.
MO_6-Oktaeder: Mittlere Schwingungsamplituden.
Spectrochim.Acta 36A, 193 (1980)

9) S.Kemmler-Sack u. U.Treiber
Über hexagonale Perowskite mit Kationenfehlstellen. XVII. Strukturbestimmung an $Ba_9Nb_6W\square_2O_{27}$ - der ersten Stapelvariante eines rhomboedrischen 27 L - Typs.
Z.anorg.allg.Chem. 462, 166 (1980)

10) U.Treiber u. S.Kemmler-Sack
Über geordnete Perowskite mit Kationenfehlstellen. VI. Strukturbestimmung an $Ba_2Ce^{IV}_{3/4}\square_{1/4}Sb^VO_6$.
Z.anorg.allg.Chem. 463, 132 (1980)

11) I.Thumm, U.Treiber u. S.Kemmler-Sack
Über Sauerstoffperowskite mit fünf- und vierwertigem Iridium. Verbindungen vom Typ $Ba_2B^{3+}Ir^{5+}O_6$ und $Ba_3B^{3+}Ir^{4,5+}O_9$.
J.Solid State Chem. 35, 156 (1980)

12) H.-J.Rother, S.Kemmler-Sack, U.Treiber u. W.Cyris
Über hexagonale Perowskite mit Kationenfehlstellen. XXI. Die Struktur von $Ba_4Nb_2W\square O_{12}$ und $Ba_3LaNb_3\square O_{12}$.
Z.anorg.allg.Chem. 466, 131 (1980)

13) U.Treiber u. S.Kemmler-Sack
Untersuchungen an hexagonalen 6 L - Perowskiten $Ba_2B^{II}OsO_6$ mit B^{II} = Ni, Co.
Z.anorg.allg.Chem. 470, 95 (1980)

14) U.Treiber u. S.Kemmler-Sack
Über geordnete Perowskite mit Kationenfehlstellen. VII. Strukturuntersuchungen an $Ba_2Zr_{3/4}\square_{1/4}SbO_6$.
Z.anorg.allg.Chem. 470,103 (1980)

15) U.Treiber, A.J.Griffiths u. S.Kemmler-Sack
Über geordnete Perowskite mit Kationenfehlstellen. VIII. Strukturuntersuchungen an $Ba_2Ba_{7/8}\square_{1/8}UO_5$ $_{7/8}\square_{1/8}$.
Z.anorg.allg.Chem. Im Druck.

16) I.Thumm, U.Treiber u. S.Kemmler-Sack
Zur Struktur von $Ba_3SmRu_2O_9$, $Ba_3SmIrRuO_9$ und Ba_2InIrO_6.
Z.anorg.allg.Chem. Im Druck.

17) U.Treiber u. S.Kemmler-Sack
Über Verbindungen des Typs $Ba_2B^{III}OsO_6$.
Z.anorg.allg.Chem. Im Druck.

18) S.Kemmler-Sack u. U.Treiber
Über hexagonale Perowskite mit Kationenfehlstellen. XXVIII. Die Struktur der rhomboedrischen 9 L - Stapelvarianten $Ba_3W^{VI}_{2-x}Nb^{V}_{x}\square O_{9-x/2}\square_{x/2}$.
Z.anorg.allg.Chem. Im Druck.

19) U.Treiber, S.Kemmler-Sack, A.Ehmann, H.-U.Schaller, E.Dürrschmidt, I.Thumm u. H.Bader
Über gemischtvalente Ruthenium-Perowskite $Ba_3B^{3+}Ru_2^{4,5+}O_9$ - zur katalytischen Aktivität von Sauerstoffperowskiten mit vier-, fünf- und sechswertigen Edelmetallen.
Z.anorg.allg.Chem. Im Druck.

2. Untersuchungemethoden und theoretische Grundlagen

2.1. Röntgenographische Untersuchungen

Die röntgenographischen Untersuchungen nach der Zählrohrgoniometermethode (s.auch unter 8.3.) dienten zunächst der Verfolgung des Reaktionsablaufs, weiter der Beurteilung des entstandenen Präparats bezüglich Reinheit und evt. gebildeter Nebenprodukte und schließlich der quantitativen Auswertung zur Bestimmung der Gitterkonstanten sowie der Reflexintensitäten. Letztere stehen mit der Art der Verteilung der Ionen auf den Gitterplätzen sowie deren Auslenkung aus ihren idealen Lagen im Zusammenhang und können so zur Strukturaufklärung beitragen.

Das Verhältnis der unter dem Reflexwinkel θ gebeugten Gesamtintensität I zu der Intensität des unpolarisierten Primärstrahls (I_o) läßt sich für Kristallpulver allgemein angeben [1]:

$$\frac{I}{I_o} = \frac{N^2 e^4 \cdot V_s}{m^2 c^4} \lambda^3 PLGHF^2 A(\theta) [D(T)]^2$$

(N = Zahl der Elementarzellen pro Volumeneinheit; V_s = bestrahltes Kristallvolumen; λ = Wellenlänge der Strahlung; P = Polarisationsfaktor; L = Lorentzfaktor; G = geometrischer Faktor der Aufnahmetechnik; H = Flächenhäufigkeit; F = Strukturfaktor; $A(\theta)$ = Absorptionsfaktor; D(T) = Temperaturfaktor).

Anstelle der durch diese Gleichung gegebenen absoluten Intensität genügt jedoch für die Berechnung deren relativer Betrag: $\frac{I_o N^2 e^4 V_s}{m^2 c^4}$ kann durch den Proportionalitätsfaktor α ersetzt werden:

$$I = \alpha \lambda^3 PLGHF^2 A(\theta) [D(T)]^2$$

Weitere Vereinfachung durch Einsetzen der Parameter für das hier verwendete Goniometerverfahren nach Debye-Scherrer liefert:

$$I = \alpha\lambda^3 \frac{1-\cos^2 2\theta}{\sin^2\theta\cos\theta} HF^2A(\theta)[D(T)] \qquad (2\text{-}1)$$

Aus den nach (2-1) mittels eines Rechenprogramms [2,3] erhältlichen Intensitäten (I_c) und den beobachteten (I_o) kann der $R' = \frac{\Sigma|I_c-I_o|}{\Sigma I_c}$ -Faktor bestimmt werden, der ein Maß für die Zuverlässigkeit einer Strukturbestimmung darstellt (s. unter 8.4.).

Die Streufaktoren der das Gitter aufbauenden Atome sind im Strukturfaktor F enthalten, und sind deren Elektronenzahl proportional. Ordnungsphänomene lassen sich demnach umso besser erfassen, je weiter die beteiligten Elemente im Periodensystem voneinander entfernt sind, während in Fällen von kleinen Streufaktordifferenzen andere Untersuchungsmethoden wie z.B. die Schwingungsspektroskopie hinzugezogen werden müssen.

2.2. Schwingungsspektroskopie

Die Anwendung schwingungsspektroskopischer Methoden bei der Untersuchung von Festkörpern erlaubt neben Erkenntnissen über Ordnungsphänomene die Bestimmung von Faktor- und Lagegruppen sowie die Berechnung einer ganzen Reihe physikalischer Daten (s. unter 2.2.3.); sie stellt somit eine wertvolle Ergänzung der röntgenographischen Untersuchungsmethoden dar.

2.2.1. Punkt- und Faktorgruppenanalyse

Eine gruppentheoretische Behandlung von Molekülen und Festkörpern ergibt die irreduziblen Darstellungen der Normalschwingungen einer Symmetriepunktgruppe bzw. Faktorgruppe und erleichtert damit die Bestimmung der Normalkoordinaten. Als Beispiel ist in Tab. 1 die Schwingungsanalyse für ein

MX_6-Molekül der Symmetrie O_h durchgeführt: Die Anzahl a der Schwingungen einer Rasse ergibt sich nach

$$a(\Gamma) = \frac{1}{h} \sum_R b_R \chi^{red}(R) \cdot \chi^{irr}(R)$$

(h = Anzahl der Elemente der Symmetriepunktgruppe; b_R = Anzahl der Elemente einer Klasse; $\chi^{irr}(R)$ = Charakter der irreduziblen Darstellung der Symmetrieoperation R (aus Charakterentabelle); $\chi^{red}(R) = n(R) \cdot k(R)$ = Charakter der reduziblen Darstellung der Symmetrieoperation R; n(R) = Anzahl der durch die Symmetrieoperation nicht betroffenen Atome; k(R) = Spur der Symmetrieelementmatrix).

Die 3N = 21 Schwingungen des Oktaeders ergeben sich danach zu

$$\Gamma^{all} = A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g} + 3T_{1u} + T_{2u} \qquad (2\text{-}2)$$

Nach Abzug der Rotationen (T_{1g}) sowie der Translationen (T_{1u}) der Gesamtgruppe bleiben für die inneren (3N-6) Schwingungen:

$$\Gamma^{int} = A_{1g} + E_g + T_{2g} + 2T_{1u} + T_{2u} \qquad (2\text{-}3)$$

Abb. 1 zeigt die Bewegungsbilder der einzelnen Rassen [4]: A_{1g}, E_g sowie eine der dreifach entarteten T_{1u} stellen Valenzschwingungen dar, während T_{2g}, T_{2u} und die zweite T_{1u} die Moleküldeformation betreffen.

Zur Betrachtung von Festkörpern mit den zusätzlichen Symmetrieelementen der Translation, Gleitspiegelebene und -achse muß eine Analyse der Faktorgruppe (k = 0) erfolgen. Zur Abkürzung dieses Verfahrens können die tabellierten irreduziblen Darstellungen der besetzten Punktlagen der Elementarzelle verwendet [5-7] und durch deren Addition die Anzahl der Gesamtschwingungen erhalten werden. Die Einschränkung auf k = 0 schließt Mehr-Phonon-Übergänge aus, die an den Grenzen der spektroskopischen Elementarzelle auftreten können, jedoch in der Regel nicht oder nur mit sehr geringer Intensität zu beobachten sind.

Tabelle 1 : Schwingungsanalyse eines MX_6-Moleküls der Symmetrie O_h (Erläuterungen siehe Text)

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
n(R)	7	1	1	3	3	1	1	1	5	3
k(R)	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1
χ^{red}(R)	21	0	-1	3	-3	-3	-1	0	5	3

$a(A_{1g}) = \frac{1}{48}(21 + 0 - 6 + 18 - 9 - 3 - 6 + 0 + 15 + 18) = 1$

$a(A_{2g}) = \frac{1}{48}(21 + 0 + 6 - 18 - 9 - 3 + 6 + 0 + 15 - 18) = 0$

$a(E_g) = \frac{1}{48}(42 + 0 + 0 + 0 - 18 - 6 + 0 + 0 + 30 + 0) = 1$

$a(T_{1g}) = \frac{1}{48}(63 + 0 + 6 + 18 + 9 - 9 - 6 + 0 - 15 - 18) = 1$

$a(T_{2g}) = \frac{1}{48}(63 + 0 - 6 - 18 + 9 - 9 + 6 + 0 - 15 + 18) = 1$

$a(A_{1u}) = \frac{1}{48}(21 + 0 - 6 + 18 - 9 + 3 + 6 + 0 - 15 - 18) = 0$

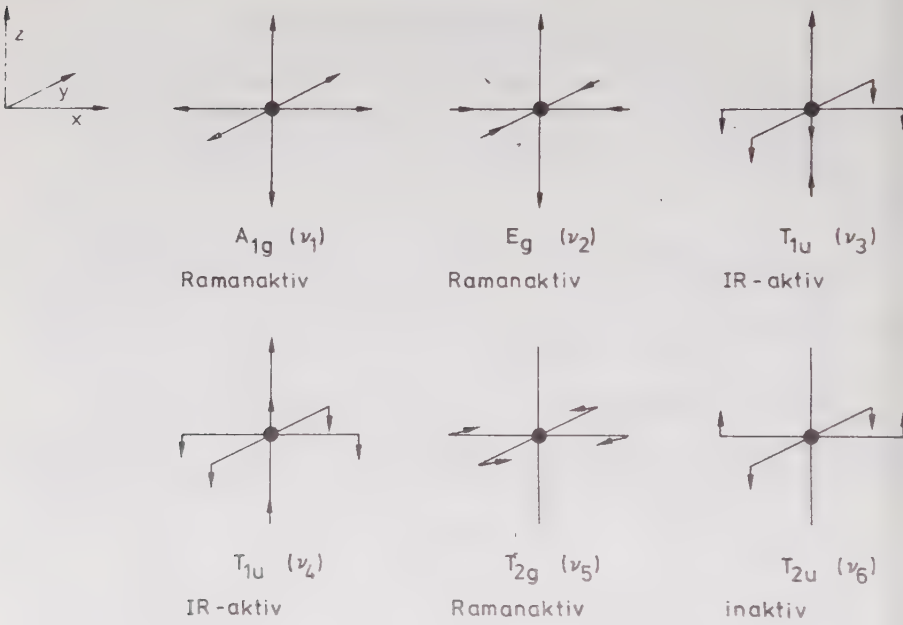
$a(A_{2u}) = \frac{1}{48}(21 + 0 + 6 - 18 - 9 + 3 - 6 + 0 - 15 + 18) = 0$

$a(E_u) = \frac{1}{48}(42 + 0 + 0 + 0 - 18 + 6 + 0 + 0 - 30 + 0) = 0$

$a(T_{1u}) = \frac{1}{48}(63 + 0 + 6 + 18 + 9 + 9 + 6 + 0 + 15 + 18) = 3$

$a(T_{2u}) = \frac{1}{48}(63 + 0 - 6 - 18 + 9 + 9 - 6 + 0 + 15 - 18) = 1$

Abb. 1 : Normalschwingungen einer oktaedrischen MO_6-Gruppe



Für geordnete Sauerstoffperowskite A_2BMO_6 (R.G. Fm3m - O_h^5 mit vier Formeleinheiten in der röntgenographischen Elementarzelle) ist eine Faktorgruppenanalyse in Tab. 2 durchgeführt; der Inhalt der spektroskopischen Zelle beträgt eine Formeleinheit und liefert die folgenden irreduziblen Darstellungen (vgl. Tab. 2):

$$\Gamma^{tot} = A_{1g} + E_g + T_{1g} + 2T_{2g} + 5T_{1u} + T_{2u} \qquad (2\text{-}4)$$

Die Translationen der A- ($T_1(T_{2g})$, $T_3(T_{1u})$)- und B- ($T_2(T_{1u})$)-Atome sind von den Bewegungen des Oktaedergerüsts weitgehend unabhängig und separierbar (s. z.B. unter [8]), damit verbleibt für dieses (vgl. 2-2):

$$\Gamma^{all} = A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g} + 3T_{1u} + T_{2u}$$

Tabelle 2 : Faktorgruppenanalyse für A_2BMO_6 (R.G. Fm3m - O_h^5)

Lage	A_{1g}	A_{2g}	E_g	T_{1g}	T_{2g}	A_{1u}	A_{2u}	E_u	T_{1u}	T_{2u}
1B in 1a									1	
1M in 1b									1	
2A in 2c					1				1	
6O in 6e	1		1	1	1				2	1
Γ^{tot} =	1		1	1	2				5	1
% Translationen B									1	
% Translationen A					1				1	
Γ^{all} =	1		1	1	1				3	1
% akustische Gitterschwingung									1	
% Rotation (MO_6)				1						
Γ^{int} =	1		1		1				2	1

Nach Abzug der Rotation $R(T_{1g})$ und der akustischen Gitterschwingung (T_{1u}) resultieren die inneren Moden eines isolierten MO_6-Oktaeders:

$$\Gamma^{int} = A_{1g} + E_g + T_{2g} + 2T_{1u} + T_{2u}$$

Einer solchen Gruppe im Kristallverband entspricht demnach in Bezug auf das Schwingungsverhalten ein MX_6-Molekül derselben Symmetrie (vgl.(2-3)).

Die Anwendung der Auswahlregeln (s. z.B. unter [4,9] auf die Rassen von (2-4) erweist $\nu_1(A_{1g})$, $\nu_2(E_g)$, $\nu_5(T_{2g})$ sowie

T_1 (T_{2g}) als ramanaktiv; $\nu_3(T_{1u})$, $\nu_4(T_{1u})$, $T_2(T_{1u})$ sowie $T_3(T_{1u})$ als IR-aktiv, während $R_1(T_{1g})$ und $\nu_6(T_{1u})$ inaktiv sind und die verbleibende T_{1u} dem akustischen Zweig zugehört.

2.2.2. Erniedrigung der Lagesymmetrie

Gitterverzerrungen oder der Einbau von Kationenfehlstellen führen zu Deformationen der MO_6-Oktaeder. Hierbei erfahren entweder alle MO_6-Einheiten gleichartige Symmetrieerniedrigungen oder sie zerfallen in zwei oder mehrere Gruppen unterschiedlich verzerrter Oktaeder. Da sich mit röntgenographischen Methoden die Sauerstofflagen neben den Positionen der in den hier untersuchten Perowskiten stets sehr viel stärker streuenden Kationen nur mit geringer Genauigkeit bestimmen lassen, können Punktgruppe, Lagegruppe und Faktorgruppe z.T. nicht angegeben werden. In vielen Fällen läßt sich mit schwingungsspektroskopischen Methoden jedoch erkennen, ob eine oder mehrere Sorten an MO_6-Oktaeder vorliegen und ob diese die Punktsymmetrie O_h oder eine davon abweichende besitzen.

Nach [8] lassen sich A_2BMO_6-Perowskite in drei Gruppen einteilen:

1) Perowskite mit MO_6-Oktaedern der Punktsymmetrie O_h
2) Perowskite mit MO_6-Oktaedern erniedrigter Punktsymmetrie
3) Perowskite mit verschiedenen Sorten an MO_6-Oktaedern

Liegen MO_6-Gruppen erniedrigter Punktsymmetrie vor (Punkt 2) so können Schwingungen entsprechend ihrer Entartung aufspalten, oftmals ist auch eine Aufhebung des Alternativverbots zu beobachten. Dies ist in Tab. 3 am Beispiel der Korrelation der inneren Schwingungen einer MO_6-Gruppe ($O_h \rightarrow D_{4h}$, D_{3d}, C_{3v}) gezeigt; die Aufspaltung sowie die IR- bzw. Ramanaktivität ist bei den einzelnen Rassen angegeben.

Tabelle 3 : Korrelation der inneren Schwingungen eines Oktaeders (O_h) mit denen von MO_6 mit erniedrigter Symmetrie

	O_h	D_{4h}	D_{3d}	C_{3v}
ν_1	$A_{1g}(R)$	$A_{1g}(R)$	$A_{1g}(R)$	$A_1(IR/R)$
ν_2	E_g (R)	$A_{1g}(R)+B_{1g}(R)$	E_g (R)	E (IR/R)
ν_3	$T_{1u}(IR)$	$A_{2u}(IR)+E_u(IR)$	$A_{2u}(IR)+E_u(IR)$	$A_1(IR/R)+E(IR/R)$
ν_4	$T_{1u}(IR)$	$A_{2u}(IR)+E_u(IR)$	$A_{2u}(IR)+E_u(IR)$	$A_1(IR/R)+E(IR/R)$
ν_5	$T_{2g}(R)$	$B_{2g}(R)+E_g(R)$	$A_{1g}(R)+E_g(R)$	$A_1(IR/R)+E(IR/R)$
ν_6	T_{2u}(i.a.)	B_{2u}(i.a.)$+E_u(IR)$	A_{1u}(i.a.)$+E_u(IR)$	A_2(i.a.)$+E(IR/R)$

2.2.3. Ableitung physikalischer Daten aus schwingungsspektroskopischen Untersuchungen

2.2.3.1. Kraftkonstanten

Aus den Frequenzen der inneren Schwingungen eines Polyeders können bei Kenntnis seiner Symmetriekoordinaten die Kraftkonstanten berechnet werden. Am Beispiel des Oktaeders MO_6 (O_h) soll die Herleitung der Elemente der G - und F- Matrix (inverse Matrix der kinetischen Energie bzw. Kraftkonstantenmatrix) bzw. der Schwingungsgleichungen für Symmetriekoordinaten durch Übertragungsvorschriften [10] beschrieben werden. Zur Wahl der inneren Koordinaten s. Abb. 2 : Δr_1, Δr_2, Δr_3, Δr_4, Δr_5 sowie Δr_6 laufen jeweils vom Zentralatom M zu dem entsprechenden O-Außenatom; die zwölf inneren Koordinaten der Deformation $\Delta\alpha_{12}$, $\Delta\alpha_{14}$, $\Delta\alpha_{15}$, $\Delta\alpha_{16}$, $\Delta\alpha_{25}$, $\Delta\alpha_{26}$, $\Delta\alpha_{45}$, $\Delta\alpha_{46}$, $\Delta\alpha_{32}$, $\Delta\alpha_{34}$, $\Delta\alpha_{35}$ und $\Delta\alpha_{36}$ ergeben sich durch den Winkel Außenatom-Zentralatom-Außenatom mit entsprechenden Indizes. Die Symmetriekoordinaten sind daraus unter Verwendung der irreduziblen Charaktere der Symmetriegruppe O_h erhältlich [10,11]:

$$S_1(A_{1g}) = (6)^{-1/2}(\Delta r_1+\Delta r_2+\Delta r_3+\Delta r_4+\Delta r_5+\Delta r_6)$$

$$S_{2a}(E_g) = (12)^{-1/2}(2\Delta r_1+2\Delta r_3-\Delta r_2-\Delta r_4-\Delta r_5-\Delta r_6)$$
$$S_{2b}(E_g) = 1/2\ (\Delta r_2+\Delta r_4-\Delta r_5-\Delta r_6)$$

$$S_{3a}(T_{1u}) = (2)^{-1/2}(\Delta r_3-\Delta r_1)$$
$$S_{3b}(T_{1u}) = (2)^{-1/2}(\Delta r_5-\Delta r_6)$$
$$S_{3c}(T_{1u}) = (2)^{-1/2}(\Delta r_2-\Delta r_4)$$

$$S_{4a}(T_{1u}) = (8)^{-1/2}(\Delta\alpha_{12}+\Delta\alpha_{14}+\Delta\alpha_{15}+\Delta\alpha_{16}-\Delta\alpha_{32}-\Delta\alpha_{34}-\Delta\alpha_{35}-\Delta\alpha_{36})$$
$$S_{4b}(T_{1u}) = (8)^{-1/2}(\Delta\alpha_{16}+\Delta\alpha_{26}+\Delta\alpha_{36}+\Delta\alpha_{46}-\Delta\alpha_{15}-\Delta\alpha_{25}-\Delta\alpha_{35}-\Delta\alpha_{45})$$
$$S_{4c}(T_{1u}) = (8)^{-1/2}(\Delta\alpha_{14}+\Delta\alpha_{34}+\Delta\alpha_{45}+\Delta\alpha_{46}-\Delta\alpha_{12}-\Delta\alpha_{23}-\Delta\alpha_{25}-\Delta\alpha_{26})$$

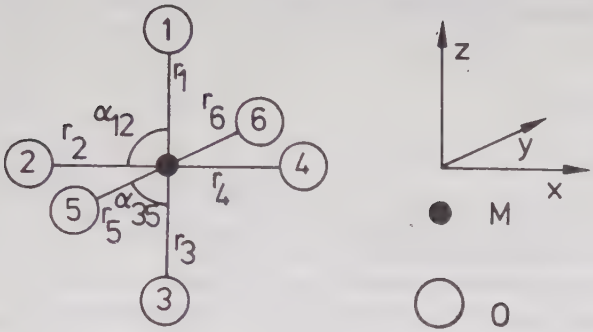
$$S_{5a}(T_{2g}) = 1/2(\Delta\alpha_{12}+\Delta\alpha_{34}-\Delta\alpha_{14}-\Delta\alpha_{23})$$
$$S_{5b}(T_{2g}) = 1/2(\Delta\alpha_{16}+\Delta\alpha_{35}-\Delta\alpha_{15}-\Delta\alpha_{36})$$
$$S_{5c}(T_{2g}) = 1/2(\Delta\alpha_{26}+\Delta\alpha_{45}-\Delta\alpha_{46}-\Delta\alpha_{25})$$

$$S_{6a}(T_{2u}) = (8)^{-1/2}(\Delta\alpha_{12}+\Delta\alpha_{23}+\Delta\alpha_{45}+\Delta\alpha_{46}-\Delta\alpha_{34}-\Delta\alpha_{25}-\Delta\alpha_{26}-\Delta\alpha_{14})$$
$$S_{6b}(T_{2u}) = (8)^{-1/2}(\Delta\alpha_{25}+\Delta\alpha_{45}+\Delta\alpha_{16}+\Delta\alpha_{36}-\Delta\alpha_{15}-\Delta\alpha_{35}-\Delta\alpha_{26}-\Delta\alpha_{46})$$
$$S_{6c}(T_{2u}) = (8)^{-1/2}(\Delta\alpha_{15}+\Delta\alpha_{16}+\Delta\alpha_{23}+\Delta\alpha_{34}-\Delta\alpha_{35}-\Delta\alpha_{36}-\Delta\alpha_{12}-\Delta\alpha_{14})$$

Folgende vereinfachte Übertragungsvorschriften [10] für diagonale Symmetriekraftkonstanten führen schließlich zu den in Schwingungsgleichungen zusammengefaßten G- und F-Matrixelementen für Symmetriekoordinaten:

$$\Delta r_1 \rightarrow f_r \rightarrow \mu_M + \mu_O$$
$$\Delta r_2 = \Delta r_4 = \Delta r_5 = \Delta r_6 \rightarrow f_{rr}\ (90^\circ) \rightarrow \mu_M \cos 90^\circ$$
$$\Delta r_3 \rightarrow f_{rr}\ (180^\circ) \rightarrow \mu_M \cos 180^\circ$$
$$\Delta\alpha_{12} \rightarrow f_\alpha \rightarrow 2r^{-2}\mu_M + 2r^{-2}\mu_O$$
$$\Delta\alpha_{16} = \Delta\alpha_{26} = \Delta\alpha_{15} = \Delta\alpha_{25} \rightarrow f_{\alpha\alpha} \rightarrow r^{-2}\mu_M$$
$$\Delta\alpha_{14} = \Delta\alpha_{23} = f'_{\alpha\alpha} \rightarrow -r^{-2}\mu_O$$

Abb. 2 : Innere Koordinaten eines MO_6-Oktaeders



$\Delta\alpha_{35} = \Delta\alpha_{45} = \Delta\alpha_{36} = \Delta\alpha_{46} \rightarrow f''_{\alpha\alpha} \rightarrow -r^{-2}\mu_M$

$\Delta\alpha_{34} = f'''_{\alpha\alpha} \rightarrow -2r^{-2}\mu_M$

(r = Abstand MO; f_r = Valenzkraftkonstante; f_{rr} = Valenzkopplungskonstante für die angeführten Winkel; μ = reziproke Masse für M bzw. O; f_α = Deformationskraftkonstante; $f_{\alpha\alpha}$, $f'_{\alpha\alpha}$, $f''_{\alpha\alpha}$ und $f'''_{\alpha\alpha}$ = Deformationskopplungskraftkonstanten).

$$F_{11}G_{11} = (f_r+4f_{rr}(90^\circ)+f_{rr}(180^\circ))\mu_O = \lambda_1(A_{1g}) = c\nu_1^2$$
$$F_{22}G_{22} = (f_r-2f_{rr}(90^\circ)+f_{rr}(180^\circ))\mu_O = \lambda_2(E_g) = c\nu_2^2$$
$$F_{33}G_{33} = (f_r-f_{rr}(180^\circ))\cdot(2\mu_M+\mu_O) \rightarrow \lambda_3(T_{1u}) = c\nu_3^2$$
$$F_{44}G_{44} = r^2(f_\alpha+2f_{\alpha\alpha}-2f''_{\alpha\alpha}-f'''_{\alpha\alpha})\cdot 2r^{-2}(4\mu_M+\mu_O) \rightarrow \lambda_4(T_{1u}) = c\nu_4^2$$
$$F_{55}G_{55} = r^2(f_\alpha-2f'_{\alpha\alpha}+f''_{\alpha\alpha})\cdot 4r^{-2}\mu_O = \lambda_5(T_{2g}) = c\nu_5^2$$
$$F_{66}G_{66} = r^2(f_\alpha-2f_{\alpha\alpha}+2f''_{\alpha\alpha}-f'''_{\alpha\alpha})\cdot 2r^{-2}\mu_O = \lambda_6(T_{2u}) = c\nu_6^2$$

(λ_n = Eigenwerte; ν_n = Frequenz der Schwingung; c = Umrechnungsfaktor = $5{,}89146 \cdot 10^{-7}$)

Die Energiematritzen $\underline{G}(T_{1u})$ und $\underline{F}(T_{1u})$ für die beiden Eigenwerte $\lambda_3(T_{1u})$ und $\lambda_4(T_{1u})$ besitzen die Ordnung n=2 und enthalten noch die Glieder G_{34} bzw. F_{34}. Die Valenz-Deformationskopplungskonstante F_{34} ergibt sich aus den Symmetriekoordinaten zu

$F_{34} = 2r(f_{r\alpha} - f'_{r\alpha})$

mit den Übertragungsvorschriften [10]

$f_{r\alpha} \rightarrow -r^{-1}\mu_M$

$f'_{r\alpha} \rightarrow r^{-1}\mu_M$ folgt

$G_{34} = -4r^{-1}\mu_M$

Damit lassen sich $\underline{G}(T_{1u})$ und $\underline{F}(T_{1u})$ zusammensetzen und nach dem Verfahren der nächsten Lösung [12] behandeln.

Aus den Symmetriekraftkonstanten F_{11}, F_{22} sowie F_{33} sind die Valenz-(f_r) sowie die Valenzkopplungs-Kraftkonstanten (f_{rr}) zu berechnen [13]:

$f_r = 1/6[F_{11}(A_{1g}) + 2F_{22}(E_g) + 3F_{33}(T_{1u})]$

$f_{rr} = 1/6[F_{11}(A_{1g}) - F_{22}(E_g)]$ (für 90°)

$f'_{rr} = f_r - F_{33}(T_{1u})$ (für 180°)

2.2.3.2. M-O-Abstände und Bindungsgrade

Aus den nach 2.2.3.1. bestimmten Valenz-Kraftkonstanten f_r sind bei Kombination der von JENSOVSKY erweiterten BADGER-Regel mit den Formeln von SIEBERT zur Bestimmung der Bindungsgrade die M-O-Abstände zu berechnen. Ein hierfür geeigneter Iterationszyklus wurde unter [14] beschrieben. Der Gang der Rechnung ist im folgenden zusammengefaßt, und geht von einer Abschätzung des Bindungsgrades N [15-17] aus:

$$N = 0{,}57(f_{r(N)}/f_{r(1)}) + 0{,}43(f_{r(N)}/f_{r(1)})^{1/2} \qquad (2\text{-}5)$$

Dabei ist die Kraftkonstante für die ideale Einfachbindung $f_{r(1)}$ nach $f_{r(1)} = 7{,}2\frac{z_M z_O}{\sqrt{n_M^3 n_O^3}}$ (mdyn/Å) zu berechnen (z_M bzw. z_O = Kernladungszahl; n_M bzw. n_O = Hauptquantenzahl von M bzw. O), während $f_{r(N)}$ aus der Kraftkonstantenberechnung übernommen wird.

Der nach (2-5) in 1. Näherung bestimmte Bindungsgrad N geht in die JENSOVSKYsche Form der BADGER-Regel [18-20] zur Berechnung des Bindungsabstands $r_{(N)}$ ein:

$$r_{(N)} = a \cdot (f_{r(N)})^{-1/3} + b \log N + c \qquad (2\text{-}6)$$

(Für die Konstanten sind die Werte a = 4,194 ; b = 1,477 ; c = -1,068 einzusetzen).

Mit dem so in 1. Näherung berechneten Bindungsabstand $r_{(N)}$ wird der Bindungsgrad nach SIEBERT mittels

$$N = f_{r(N)} \cdot r_{(N)} / f_{r(1)} \cdot r_{(1)} \qquad (2\text{-}7)$$

mit $r_{(1)}$ = Summe der Ionenradien von M und O in einer 2. Näherung bestimmt.

Die Iteration erfolgt durch Einsetzen des Bindungsgrads N aus (2-7) in (2-6) zur Berechnung der 2. Näherung für den Bindungsabstand $r_{(N)}$. Dieser geht wiederum in (2-7) ein und führt zur 3. Näherung für N. Diese Iteration wird solange fortgesetzt bis die vorgeschriebene Genauigkeitsschranke von 10^{-4} Å erfüllt ist.

Für d^{10}-konfigurierte M-Ionen bedarf Gleichung (2-6) eine Erweiterung um das Glied δ = +0,15 [14].

2.2.3.3. Schwingungsamplituden

Die Berechnung der mittleren Schwingungsamplituden kann zur Charakterisierung der Bindungseigenschaften von Polyedergruppen herangezogen werden; die Formelsätze sind in der Literatur enthalten und sollen hier am Beispiel des MO_6-Oktaeders dargestellt werden.

Die Elemente der mittleren quadratischen Schwingungsamplitudenmatrix $\underline{\Sigma}$ lauten [11]:

$$\Sigma_{ii} = G_{ii}\delta_i \qquad \text{für } i = 1, 2, 5 \text{ und } 6$$

und

$$\Sigma_{33} = L_{33}^2\delta_3 + L_{34}^2\delta_4$$

$$\Sigma_{44} = L_{44}^2\delta_4 + L_{43}^2\delta_3$$

$$\Sigma_{34} = \Sigma_{43} = L_{33}L_{43}\delta_3 + L_{34}L_{44}\delta_4$$

mit $\delta_i = \frac{h}{8\pi^2}(\nu_i)^{-1} \coth \frac{h}{2kT}\nu_i$ für i = 1 bis 6 .

(Die in G_{ii} enthaltenen Massen werden in atomaren Einheiten, die Frequenzen ν_i in cm^{-1}, die Temperatur T in Kelvin und die in den Eigenvektormatrixelementen L_{ik} enthaltenen Symmetriekraftkonstanten F_{ii} in mdyn/Å eingesetzt).
Die Eigenvektormatrix $\underline{L}$ mit den vier Elementen L_{33}, L_{34}, L_{43} und L_{44} des quadratischen inversen Eigenwertproblems für die beiden Frequenzen ν_3 und ν_4 ist mit den Werten für F_{33}, F_{44} und F_{34} nach den Formelsätzen in [21] zu berechnen.

Die mittleren Schwingungsamplituden selber lassen sich darstellen durch [9,22-24]

1) die Bewegung zwischen Zentral- und O-Atom in Bindungsrichtung (parallel) l_{MO} und die dazu senkrechten Komponenten $l_{MO\perp}$ ($l_{MO\perp x} = l_{MO\perp y}$):

$$l_{MO} = \sqrt{\tfrac{1}{6}\Sigma_{11} + \tfrac{1}{3}\Sigma_{22} + \tfrac{1}{2}\Sigma_{33}}$$

$$l_{MO\perp} = \sqrt{\tfrac{1}{8}\Sigma_{44} + \tfrac{1}{16}\Sigma_{55} + \tfrac{1}{8}\Sigma_{66}}$$

2) die Bewegung der benachbarten, im kurzen Abstand O...O sich befindlichen Atome gegeneinander ($l_{O...O}$) und die dazu senkrechten Komponenten $l_{O...O\perp x}$, $l_{O...O\perp y}$:

$$l_{O...O} = \sqrt{\tfrac{1}{3}\Sigma_{11} + \tfrac{1}{6}\Sigma_{22} + \tfrac{1}{2}\Sigma_{33} - \tfrac{1}{2}\Sigma_{34} + \tfrac{1}{8}\Sigma_{44} + \tfrac{1}{8}\Sigma_{55} + \tfrac{1}{8}\Sigma_{66}}$$

$$l_{O...O\perp x} = \sqrt{\tfrac{1}{2}\Sigma_{22} + \tfrac{1}{2}\Sigma_{33} - \tfrac{1}{2}\Sigma_{34} + \tfrac{1}{8}\Sigma_{44} + \tfrac{1}{8}\Sigma_{66}}$$

$$l_{O...O\perp y} = \sqrt{\tfrac{1}{8}\Sigma_{55} + \tfrac{1}{2}\Sigma_{66}}$$

3) und die Bewegung der gegenüberliegenden, im langen Abstand O.....O sich befindlichen Atome ($l_{O.....O}$) sowie die dazu senkrechten Komponenten $l_{O.....O\perp xy}$ ($l_{O.....O\perp x} = l_{O.....O\perp y}$):

$$l_{O.....O} = \sqrt{\frac{2}{3}\Sigma_{11} + \frac{4}{3}\Sigma_{22}}$$

$$l_{O.....O\perp xy} = \frac{1}{2}\sqrt{\Sigma_{55}}$$

Die so für MO_6-Oktaeder berechneten mittleren parallelen Schwingungsamplituden [25] zeigen die Reihenfolge $l_{O.....O} > l_{O...O} > l_{MO}$ und für die dazu senkrechten Komponenten $l_{O...O\perp x} > l_{O...O\perp y} > l_{MO\perp xy} \approx l_{O.....O\perp xy}$; sind in 1:1 geordneten Perowskiten $A_2^{II}BMO_6$ Oktaeder der Symmetrie O_h vorhanden, so liegen die für ein bestimmtes M-Ion gefundenen Schwingungsamplituden in einem engen Bereich, der damit als charakteristisch für die betreffenden MO_6-Oktaeder anzusehen ist [25].

2.2.3.4. Debye-Waller-Faktor

Der Debye-Waller-Temperaturfaktor D(T) (s. unter 2.1.) beschreibt das thermische Schwingungsellipsoid der Kristallatome, das diese um ihre Schwerpunktslage ausführen:

$$D(T) = e^{-Br^{*2}} = e^{-M}$$

mit $M = 8\pi^2\langle u^2\rangle r^{*2} = Br^{*2}$ im isotropen bzw.

$$M = 8\pi^2(u_{11}h^2a^{*2} + u_{22}k^2b^{*2} + u_{33}l^2c^{*2} + 2u_{12}hka^*b^* + 2u_{23}klb^*c^* + 2u_{31}lhc^*a^*)$$

im anisotropen Fall (s. z.B. [26,27]).

($\langle u^2\rangle$ = mittleres Abweichungsquadrat; $r^{*2} = \frac{1}{d^2} = (\frac{2\sin\theta_{hkl}}{\lambda})^2$ = Abstand des reziproken Gitterpunkts hkl vom Ursprung; u_{ii}, u_{ij} = Elemente der Schwingungstensormatrix; a*, b*, c* = reziproke Achsen).

Durch Transformation in kartesische Koordinaten und auf die Hauptachsen des Schwingungsellipsoids entfallen alle Glieder u_{ij} mit $i \neq j$; die Darstellung der Koeffizienten des anisotropen Temperaturfaktors in Matrixschreibweise lautet somit:

$$M = 8\pi^2 \begin{bmatrix} u_{11} & 0 & 0 \\ 0 & u_{22} & 0 \\ 0 & 0 & u_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x^2 \\ y^2 \\ z^2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} B_{11} & 0 & 0 \\ 0 & B_{22} & 0 \\ 0 & 0 & B_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x^2 \\ y^2 \\ z^2 \end{bmatrix}$$

Die Größen u_{ii} bzw. $\frac{\pi^{-2}}{8} B_{ii}$ stellen die Quadrate der Hauptachsen des Schwingungsellipsoids in $(Å)^2$ dar.
Der Anteil der inneren Schwingungen eines Moleküls oder einer Atomgruppe im Kristallverband am anisotropen Debye-Waller-Faktor kann aus schwingungsspektroskopischen Daten erhalten werden [11]:

$$\underline{U}_{int} = \underline{A}\,\underline{\Sigma}\,\underline{A}^{+}$$

($\underline{U}_{int}$ = Matrix der Schwingungsamplituden für kartesische Koordinaten; $\underline{A}$ = Transformationsmatrix für kartesische Koordinaten; $\underline{\Sigma}$ = mittlere quadratische Schwingungsamplitudenmatrix). $\underline{\Sigma}$ ist nach den in der Literatur enthaltenen Formelsätzen zugänglich und wurde bereits zur Berechnung der mittleren Schwingungsamplituden (s. unter 2.2.3.3.) verwendet.

Die Matrix $\underline{A}$ läßt sich nach $\underline{A} = \underline{m}^{-1}\underline{B}^{+}\underline{G}^{-1}$ [11,28] bestimmen. ($\underline{m}^{-1}$ = inverse Matrix der Atommassen; $\underline{B}$ = Transformationsmatrix der kartesischen Koordinaten in Symmetriekoordinaten (Definition durch $\underline{S} = \underline{B}\,\underline{x}$); $\underline{G}^{-1}$ = inverse Matrix der kinetischen Energie).
Tab. 4 zeigt die so bestimmte $\underline{A}$-Matrix für eine MO_6-Gruppe der Symmetrie O_h; sie besitzt die Dimension 3N x s (N = Anzahl der Atome = 7; s = Anzahl der inneren Schwingungen = (3N- 6) = 15); in Tab. 5 sind die 3x3-Blöcke der $\underline{U}_{int}$-Matrix für die Atome O(1) (s. Abb. 2) und M enthalten. O(2)-O(6) besitzen dieselben u_{ii}-Glieder wie O(1), sie sind lediglich entsprechend ihrer Bindungskoordinaten auf andere Richtungen bezogen; alle Nichtdiagonalelemente der 3x3-Blöcke b tragen Null. Die Formelsätze zur Berechnung der Elemente von $\underline{U}_{int}$ (u_{11}, u_{22} und u_{33}) konnten auf einen programmierbaren Taschenrechner abgestimmt werden; aus den u_{ii}-Werten lassen sic mittels $B_{ii} = 8\pi^2 u_{ii}$ die Beträge von B_{ii} bestimmen.

$$
\begin{bmatrix}
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{\sqrt{2}m_o}{(m_M+6m_o)} & -\frac{(m_M+2m_o)}{2\sqrt{2}(m_M+6m_o)} & \frac{1}{4} & 0 & 0 & \frac{1}{2\sqrt{2}} & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{\sqrt{2}m_o}{(m_M+6m_o)} & -\frac{(m_M+2m_o)}{2\sqrt{2}(m_M+6m_o)} & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{4} & 0 & 0 & -\frac{1}{2\sqrt{2}} & 0 \\
\frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & 0 & -\frac{(m_M+4m_o)}{\sqrt{2}(m_M+6m_o)} & \frac{\sqrt{2}m_o}{(m_M+6m_o)} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
-\frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{12}} & -\frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{(m_M+4m_o)}{\sqrt{2}(m_M+6m_o)} & \frac{\sqrt{2}m_o}{(m_M+6m_o)} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{\sqrt{2}m_o}{(m_M+6m_o)} & -\frac{(m_M+2m_o)}{2\sqrt{2}(m_M+m_o)} & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{4} & 0 & \frac{1}{2\sqrt{2}} & 0 \\
0 & 0 & 0 & \frac{\sqrt{2}m_o}{(m_M+6m_o)} & -\frac{(m_M+2m_o)}{2\sqrt{2}(m_M+6m_o)} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{4} & 0 & \frac{1}{2\sqrt{2}} \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{\sqrt{2}m_o}{(m_M+6m_o)} & -\frac{(m_M+2m_o)}{2\sqrt{2}(m_M+6m_o)} & -\frac{1}{4} & 0 & 0 & \frac{1}{2\sqrt{2}} & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{\sqrt{2}m_o}{(m_M+6m_o)} & -\frac{(m_M+2m_o)}{2\sqrt{2}(m_M+m_o)} & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{4} & 0 & 0 & -\frac{1}{2\sqrt{2}} & 0 \\
-\frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{3}} & 0 & -\frac{(m_M+4m_o)}{\sqrt{2}(m_M+6m_o)} & \frac{\sqrt{2}m_o}{(m_M+6m_o)} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
\frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{12}} & \frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{(m_M+4m_o)}{\sqrt{2}(m_M+6m_o)} & \frac{\sqrt{2}m_o}{(m_M+6m_o)} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{\sqrt{2}m_o}{(m_M+6m_o)} & -\frac{(m_M+2m_o)}{2\sqrt{2}(m_M+6m_o)} & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{4} & 0 & \frac{1}{2\sqrt{2}} & 0 \\
0 & 0 & 0 & \frac{\sqrt{2}m_o}{(m_M+6m_o)} & -\frac{(m_M+2m_o)}{2\sqrt{2}(m_M+6m_o)} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{4} & 0 & \frac{1}{2\sqrt{2}} \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{\sqrt{2}m_o}{(m_M+6m_o)} & -\frac{(m_M+2m_o)}{2\sqrt{2}(m_M+6m_o)} & 0 & 0 & -\frac{1}{4} & -\frac{1}{2\sqrt{2}} & 0 & 0 \\
-\frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{\sqrt{12}} & \frac{1}{2} & 0 & 0 & -\frac{(m_M+4m_o)}{\sqrt{2}(m_M+6m_o)} & \frac{\sqrt{2}m_o}{(m_M+6m_o)} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & \frac{\sqrt{2}m_o}{(m_M+6m_o)} & -\frac{(m_M+2m_o)}{2\sqrt{2}(m_M+6m_o)} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{4} & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{2\sqrt{2}} \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{\sqrt{2}m_o}{(m_M+6m_o)} & -\frac{(m_M+2m_o)}{2\sqrt{2}(m_M+6m_o)} & 0 & 0 & \frac{1}{4} & -\frac{1}{2\sqrt{2}} & 0 & 0 \\
\frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{12}} & -\frac{1}{2} & 0 & 0 & -\frac{(m_M+4m_o)}{\sqrt{2}(m_M+6m_o)} & \frac{\sqrt{2}m_o}{(m_M+6m_o)} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & \frac{\sqrt{2}m_o}{(m_M+6m_o)} & -\frac{(m_M+2m_o)}{2\sqrt{2}(m_M+6m_o)} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{4} & 0 & 0 & -\frac{1}{2\sqrt{2}} \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{\sqrt{2}m_o}{(m_M+6m_o)} & \frac{\sqrt{2}m_o}{(m_M+6m_o)} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{\sqrt{2}m_o}{(m_M+6m_o)} & \frac{\sqrt{2}m_o}{(m_M+6m_o)} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & \frac{\sqrt{2}m_o}{(m_M+6m_o)} & \frac{\sqrt{2}m_o}{(m_M+6m_o)} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0
\end{bmatrix}
$$

Tabelle 5 : $\underline{U}_{int}$-Matrix für O(1) und M eines MO_6-Oktaeders

$$
O(1):\begin{bmatrix}
\frac{2m_O^2}{(m_M+6m_O)^2}\Sigma_{33}-\frac{m_O(m_M+2m_O)}{(m_M+6m_O)^2}\Sigma_{34} & & & \\
+\frac{(m_M+2m_O)^2}{8(m_M+6m_O)^2}\Sigma_{44}+\frac{1}{16}\Sigma_{55}+\frac{1}{8}\Sigma_{66} & 0 & 0 & \\
 & \frac{2m_O^2}{(m_M+6m_O)^2}\Sigma_{33}-\frac{m_O(m_M+2m_O)}{(m_M+6m_O)^2}\Sigma_{34} & & \\
0 & +\frac{(m_M+2m_O)^2}{8(m_M+6m_O)^2}\Sigma_{44}+\frac{1}{16}\Sigma_{55}+\frac{1}{8}\Sigma_{66} & 0 & \\
 & & \frac{1}{6}\Sigma_{11}+\frac{1}{3}\Sigma_{22}+\frac{(m_M+4m_O)^2}{2(m_M+6m_O)^2}\Sigma_{33} & \\
0 & 0 & -\frac{2m_O(m_M+4m_O)}{(m_M+6m_O)^2}\Sigma_{34}+\frac{2m_O^2}{(m_M+6m_O)^2}\Sigma_{44} &
\end{bmatrix}
$$

Fortsetzung Tabelle 5 :

$$
M:\begin{bmatrix}
\dfrac{2m_O^2}{(m_M+6m_O)^2}\,\Sigma_{33}+\dfrac{4m_O^2}{(m_M+6m_O)^2}\,\Sigma_{34}+\dfrac{2m_O^2}{(m_M+6m_O)^2}\,\Sigma_{44} & 0 & 0 \\
0 & \dfrac{2m_O^2}{(m_M+6m_O)^2}\,\Sigma_{33}+\dfrac{4m_O^2}{(m_M+6m_O)^2}\,\Sigma_{34}+\dfrac{2m_O^2}{(m_M+6m_O)^2}\,\Sigma_{44} & 0 \\
0 & 0 & \dfrac{2m_O^2}{(m_M+6m_O)^2}\,\Sigma_{33}+\dfrac{4m_O^2}{(m_M+6m_O)^2}\,\Sigma_{34}+\dfrac{2m_O^2}{(m_M+6m_O)^2}\,\Sigma_{44}
\end{bmatrix}
$$

Die u_{ii}- und B_{ii}-Werte für die MO_6-Oktaeder von Perowskiten des Typs $Ba_2B^{III}W^{V}O_6$ (M = Os, Ir, Ru) mit kubischer bzw. rhomboedrischer (Ba_2LaOsO_6) Elementarzelle sind in Tab. 6 zusammengestellt. Die zur Berechnung erforderlichen Daten wurden [29] entnommen.

Die Elemente der $\underline{U}_{int}$-Matrix (u_{11}, u_{22} und u_{33}) bzw. die $B_{ii} = 8\pi^2 u_{ii}$-Werte ergeben dabei für O(1) (vgl. Abb. 2) in Bindungsrichtung ($u_{33}(z)$ bzw. $B_{33}(z)$) deutlich größere Beträge als für die dazu senkrechten Komponenten ($u_{11}(x) = u_{22}(y)$ bzw. $B_{11}(x) = B_{22}(y)$). Die M-Atome besitzen stets kleine und entsprechend ihrer symmetrischen Umgebung im Zentrum des Oktaeders isotrope Faktoren; diese sind aufgrund der Massenverhältnisse im Fall der Ru-Verbindungen größer als für M = Ir bzw. Os.

Nach diesen Ergebnissen ist der Beitrag der inneren Schwingungen zu den Debye-Waller-Faktoren in Perowskiten klein; da auch die Translationen der A- und B-Atome sowie die MO_6-Rotationen entsprechend ihrer niederfrequenten Lage im Schwingungsspektrum (vgl. z.B. unter [29] keinen nennenswerten Anteil liefern dürften, kann in der Regel auf die Einführung von Temperaturfaktoren bei der Strukturbestimmung an Verbindungen des Typs A_2BMO_6 verzichtet werden (vgl. z.B. unter [29]).

Im Vergleich zu den unter 2.2.3.3. besprochenen Schwingungsamplituden lassen sich aus einer Betrachtung der Debye-Waller-Faktoren keine weiteren Informationen ableiten, doch sind die Auslenkungen im Unterschied dazu entlang den kartesischen Koordinaten gerichtet und das Zentralatom M von den Bewegungen der O-Atome separiert.
Wie ein Vergleich zeigt, sind die u_{ii}- bzw. B_{ii}-Werte der Sauerstoffatome parallel zur Bindungsrichtung in den Ru-Verbindungen stets größer als bei den IrO_6- und OsO_6-Gruppen. Dadurch wird die unter [29] verwendete Argumentation bestätigt, nach der die für die RuO_6-Oktaeder gefundenen höheren Beträge der mittleren parallelen Schwingungsamplituden l_{MO} nicht ausschließlich auf einem Masseneffekt beruhen.

Tabelle 6 : u_{ii}- und B_{ii}-Werte [Å^2] für MO_6-Oktaeder

	Sauerstoff (1)				M-Atom	
	$u_{11}(x)=u_{22}(y)$	$u_{33}(z)$	$B_{11}(x)=B_{22}(y)$	$B_{33}(z)$	$u_{11}(x)=u_{22}(y)=u_{33}(z)$	$B_{11}(x)=B_{22}(y)=B_{33}(z)$
Ba_2LaOsO_6	$0{,}91_2\cdot10^{-3}$	$1{,}99_1\cdot10^{-3}$	$0{,}72_0\cdot10^{-1}$	$1{,}57_2\cdot10^{-1}$	$0{,}04_0\cdot10^{-3}$	$0{,}03_2\cdot10^{-1}$
Ba_2GdOsO_6	$0{,}90_0\cdot10^{-3}$	$1{,}96_7\cdot10^{-3}$	$0{,}71_1\cdot10^{-1}$	$1{,}55_3\cdot10^{-1}$	$0{,}03_7\cdot10^{-3}$	$0{,}02_9\cdot10^{-1}$
Ba_2YOsO_6	$0{,}89_6\cdot10^{-3}$	$1{,}94_0\cdot10^{-3}$	$0{,}70_7\cdot10^{-1}$	$1{,}53_2\cdot10^{-1}$	$0{,}03_6\cdot10^{-3}$	$0{,}02_8\cdot10^{-1}$
Ba_2LaIrO_6	$0{,}92_8\cdot10^{-3}$	$1{,}94_5\cdot10^{-3}$	$0{,}73_3\cdot10^{-1}$	$1{,}53_6\cdot10^{-1}$	$0{,}03_6\cdot10^{-3}$	$0{,}02_8\cdot10^{-1}$
Ba_2GdIrO_6	$0{,}91_4\cdot10^{-3}$	$1{,}92_5\cdot10^{-3}$	$0{,}72_2\cdot10^{-1}$	$1{,}52_0\cdot10^{-1}$	$0{,}03_5\cdot10^{-3}$	$0{,}02_8\cdot10^{-1}$
Ba_2YIrO_6	$0{,}93_1\cdot10^{-3}$	$1{,}90_4\cdot10^{-3}$	$0{,}73_5\cdot10^{-1}$	$1{,}50_3\cdot10^{-1}$	$0{,}03_5\cdot10^{-3}$	$0{,}02_8\cdot10^{-1}$
Ba_2LaRuO_6	$0{,}84_7\cdot10^{-3}$	$2{,}11_8\cdot10^{-3}$	$0{,}66_9\cdot10^{-1}$	$1{,}67_2\cdot10^{-1}$	$0{,}08_4\cdot10^{-3}$	$0{,}06_6\cdot10^{-1}$
Ba_2GdRuO_6	$0{,}90_1\cdot10^{-3}$	$1{,}99_4\cdot10^{-3}$	$0{,}71_1\cdot10^{-1}$	$1{,}57_4\cdot10^{-1}$	$0{,}08_2\cdot10^{-3}$	$0{,}06_5\cdot10^{-1}$
Ba_2YRuO_6	$0{,}83_8\cdot10^{-3}$	$2{,}01_0\cdot10^{-3}$	$0{,}66_2\cdot10^{-1}$	$1{,}58_7\cdot10^{-1}$	$0{,}08_2\cdot10^{-3}$	$0{,}06_5\cdot10^{-1}$

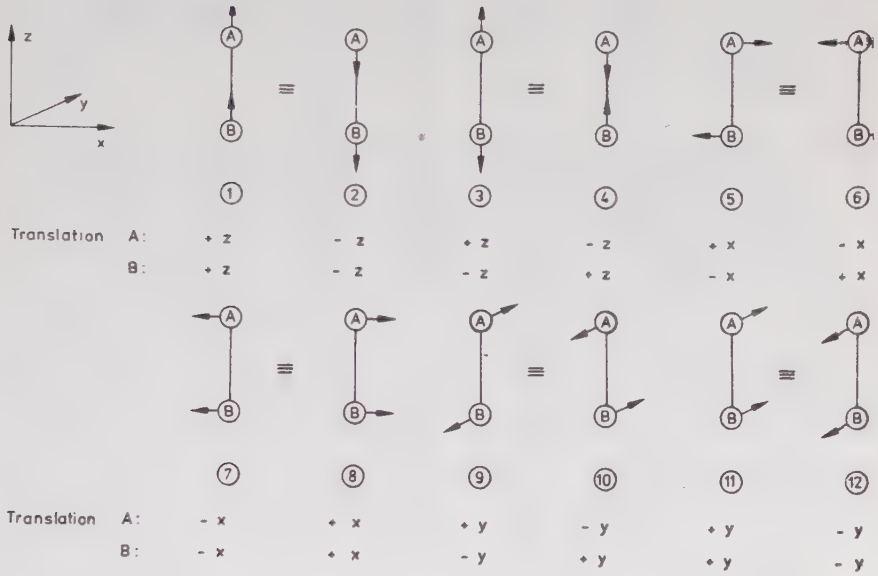
2.2.4. Schwingungen vernetzter Strukturen

2.2.4.1. Vorbemerkungen

Zur Berechnung von Kraftkonstanten, Bindungsabständen bzw. -graden aus schwingungsspektroskopischen Daten ist die Kenntnis der Symmetriekoordinaten und damit der Bewegungsbilder der einzelnen Schwingungen erforderlich (s. unter 2.2.3.); doch bereitet die Festlegung von inneren Koordinaten bzw. deren Zuordnung zu den Schwingungen selbst bei einfachen Verbindungen Schwierigkeiten, wenn keine isolierte (wie z.B. die unter 2.2.1. besprochenen MO_6-Oktaeder), sondern verknüpfte Polyeder vorliegen. Betrachtungen an vom Perowskit abgeleiteten Strukturen mit vernetzten Okaedern führten unter Zuhilfenahme einer modifizierten schwingungsanalytischen Methode zu einigen einfachen Regeln, die es erlauben, die zu erwartenden Schwingungsbilder abzuleiten und damit sowohl das Aufstellen der Formelsätze für die Symmetriekoordinaten als auch die Interpretation der Infrarot- und Ramanspektren ermöglichen. Für das bessere Verständnis der unter 2.2.4.2. bis 2.2.4.6. angeführten Beispiele dienen die folgenden Punkte:

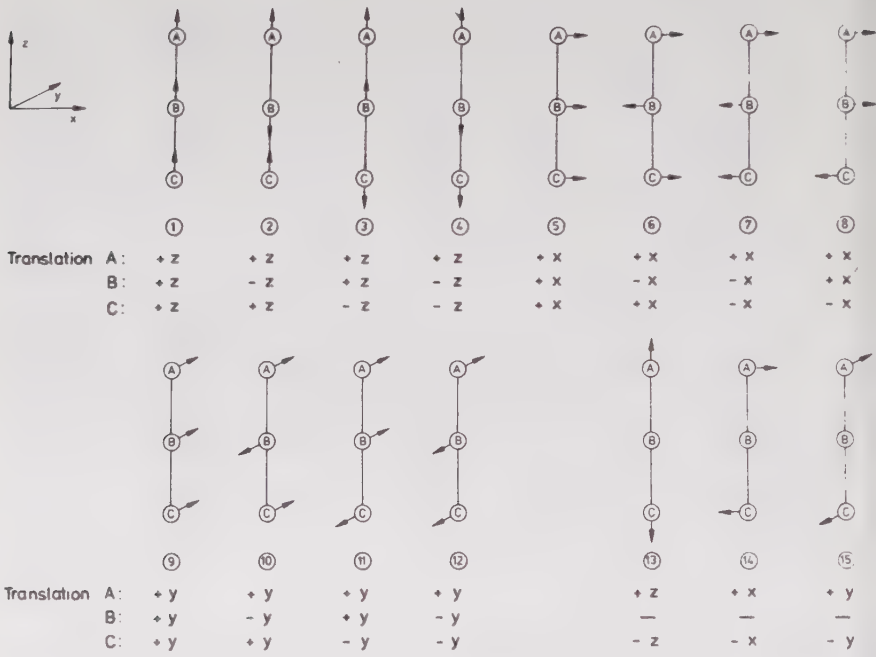
1) Molekülschwingungen, bzw. die Moden einer im Kristall als isoliert zu betrachtenden Gruppe stellen das Ensemble der drei Freiheitsgrade der aufbauenden Atome dar. Abb. 3 zeigt dies am Beispiel einer zweiatomigen Einheit: Die Bewegungen (1) und (2), (7) und (8) sowie (11) und (12) sind jeweils identisch und stellen die drei Translationen in die x-, y- und z-Richtung dar. Die Bilder (5) und (6) bzw. (9) und (10) zeigen die beiden Rotationen um die y- bzw. x-Achse, während in (3) und (4) die einzig mögliche innere Schwingung enthalten ist ((3N-5) = 1, für N=2). Eine Kombination von Bewegungen beider Atome auf ungleichen Achsen führt nicht mehr zu unabhängigen Moden.

Abbildung 3 : Ableitung der Schwingungen eines zweiatomigen Moleküls aus den Translationen der Einzelatome A und B



2. Hinzufügen eines Atoms oder einer Atomgruppe zu einem Verband führt zu Schwingungen aus Kombinationen der Bewegungen der beiden Partner. Als Beispiel ist in Abb. 4 die Kombination der drei Translationen eines einzelnen Atoms (C) mit den in Abb. 3 gezeigten sechs Bewegungen eines zweiatomigen Moleküls (A) - (B) durchgeführt; die resultierenden neun Schwingungen enthalten drei Translationen ((1), (5) und (9), zwei Rotationen ((14) bzw. (15), die durch Addition aus den jeweils zwei voneinander nicht unabhängigen Schwingungen (7) und (8) sowie (11) und (12) hervorgehen), sowie die vier inneren Schwingungen: (3) + (4) = (13), die symmetrische und (2), die asymmetrische Valenz; (6) und (10) die Deformation.

Abbildung 4 : Addition eines Atoms C mit drei Translationen zu den Schwingungen eines zweiatomigen Moleküls AB



3) Nur die Kombination von Bewegungen gleicher Rasse liefert unabhängige Schwingungen. Dieses Prinzip wurde in Abb. 3 und 4 bereits angewendet und stets Bewegungen der Atome entlang gleicher Achsen miteinander verknüpft.

4) Kann ein Molekül oder eine Atomgruppe durch Inversion oder Spiegelung aus einem einfachen Baustein erzeugt werden, so lassen sich die Bewegungsbilder des Gesamtsystems durch symmetrische und asymmetrische Kombinationen von gleichrassigen Bewegungen der Teilgruppen darstellen.

5) Akustische Moden ergeben sich dann, wenn alle Atome der spektroskopischen Elementarzelle eine gleichgerichtete Translation ausführen.

6) Schwingungen sind durch die Wahl von inneren Koordinaten entlang von Bindungen oder anderen Vorzugsachsen gerichtet.

In den folgenden Betrachtungen stellt in üblicher Weise Γ^{tot} die Gesamtschwingungen in einer Elementarzelle und Γ^{int} die inneren Moden des jeweiligen Polyeders dar; mit Γ^{all} sind dagegen solche Ausdrücke bezeichnet, die neben den inneren Moden noch dessen Rotationen und Translationen (einschließlich des akustischen Zweigs) enthalten.

Ehe unter 2.2.4.2. - 2.2.4.6. die Schwingungsbilder von vernetzten Oktaedergerüsten in einigen Strukturen nach den obengenannten Prinzipien abgeleitet werden, sollen diese zunächst bei der Addition eines O_6-Gerüsts und eines M-Atoms zum MO_6-Oktaeder zur Anwendung gelangen. Die Schwingungs- und Faktorgruppenanalyse für eine solche Einheit wurden bereits unter 2.2.1. durchgeführt (s. Tab. 1 und 2), und die Ergebnisse in Tab. 7 aufgenommen.

Mittels der unter 2.2.1. angegebenen Reduktionsformel lassen sich die Rassen der oktaedrischen O_6-Einheit bestimmen:

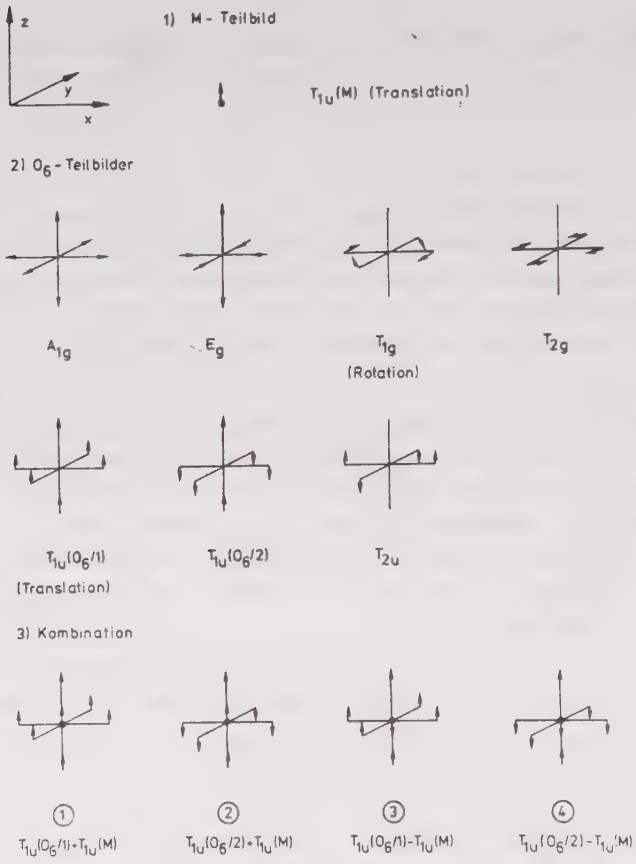
$$\Gamma^{all} = A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g} + 2T_{1u} + T_{2u} \qquad (2\text{-}8)$$

Davon stellt T_{1g} die Rotation und eine T_{1u} die Translationsbewegung dar. Ein einzelnes M-Atom besitzt allein drei Freiheitsgrade der Translation; diese sind beim Vorliegen einer oktaedrischen Symmetrie dreifach entartet: T_{1u}. Die Addition dieser Rasse zu (2-8) liefert das bereits unter 2.2.1. erhaltene Ergebnis der Gesamtschwingungen von MO_6:

$$\Gamma^{all} = A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g} + 3T_{1u} + T_{2u}$$

Die Schwingungsbilder sind nach den Regeln 1) - 6) (s.o.) in Abb. 5 aus denjenigen von O_6 und M zusammengesetzt. Dabei kommt für die Konstruktion allein eine Überlagerung der in beiden Teilsystemen enthaltenen T_{1u} in Frage; für die Darstellung der entarteten Rassen ist in Abb. 5 nur jeweils diejenige

Abbildung 5 : Konstruktion der MO_6-Schwingungsbilder aus denen von O_6 und M (s. Text)



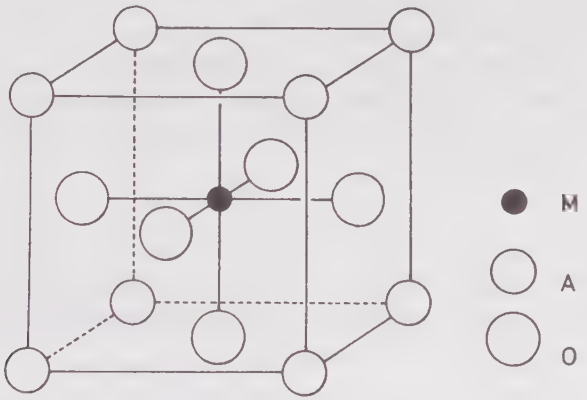
mit der z-Achse als Vorzugsrichtung gezeichnet (die x- und y-Bilder sind daraus durch entsprechende Achsenwahl erhältlich). Die in Abb. 5 (Teilbild 3) gezeigten Kombinationen der T_{1u}-Rassen stellen eine Translation ((1)), eine Deformations- ((2)) und eine Valenzschwingung ((4)) des MO_6-Systems dar (vgl. Abb. 1), während (3) durch eine Überlagerung ((1) - (2) + (4)) zustandekommt und damit keine

Lösung ist [1].

2.2.4.2. Dreidimensional unendlich vernetzte Oktaeder; die AMO_3-Perowskitstruktur

Einfache AMO_3-Perowskite (R.G. Pm3m - O_h^1; s. Abb. 6) enthalten dreidimensional unendlich über Ecken verknüpfte Oktaeder; die spektroskopische Elementarzelle entspricht der kristallographischen und umfaßt eine Formeleinheit. Zwar läßt sich eine Faktorgruppenanalyse in der gewohnten Weise durchführen (Ergebnis s. Tab. 7), doch ist eine Schwingungsanalyse mit den herkömmlichen Betrachtungen unmöglich, da diese nur endliche Polyeder zu berechnen erlaubt. Wie jedoch ein Vergleich von $\Gamma^{int}_{AMO_3}$ mit $\Gamma^{int}_{A_2BMO_6}$ (s. Tab. 7) zeigt, sind allein die zum Inversionszentrum symmetrischen Schwingungen entfallen: In diesen führt das O_6-Gerüst der MO_6-Gruppe solche Bewegungen aus, bei denen äquivalente (transständige) Atome in entgegengesetzte Richtung ausgelenkt werden (vgl. Abb. 5).

Abbildung 6 : AMO_3-Perowskitstruktur



1) Bei der Analyse solcher überlagerten Schwingungsbilder bedeutet ein + -Zeichen stets die jeweilige Bewegung selber, während ein - -Zeichen ein Zurückschwingen darstellt.

Tabelle 7 : Ergebnisse der Faktorgruppen- und der Schwingungsanalyse für 1:1 geordnete A_2BMO_6- und primitive AMO_3-Perowskite [1] (s. Text)

A_2BMO_6	$Fm3m - O_h^5$	Γ^{tot}	$= A_{1g} + E_g + T_{1g} + 2T_{2g} + 5T_{1u} + T_{2u}$
MO_6	(O_h)	Γ^{all}	$= A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g} + 3T_{1u} + T_{2u}$
MO_6	(O_h)	Γ^{int}	$= A_{1g} + E_g + T_{2g} + 2T_{1u} + T_{2u}$
O_6-Gerüst	(O_h)	Γ^{all}	$= A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g} + 2T_{1u} + T_{2u}$
M	(O_h)	Γ^{all}	$= T_{1u}$
AMO_3	$Pm3m - O_h^1$	Γ^{tot}	$= 4T_{1u} + T_{2u}$
$MO_{6/2}$	(O_h)	Γ^{all}	$= 3T_{1u} + T_{2u}$
$MO_{6/2}$	(O_h)	Γ^{int}	$= 2T_{1u} + T_{2u}$
$O_{6/2}$-Gerüst	(O_h)	Γ^{all}	$= 2T_{1u} + T_{2u}$
M	(O_h)	Γ^{all}	$= T_{1u}$

---

1) Bei den Ausdrücken Γ^{tot} wird hier und im folgenden die Raumgruppe durch die HERMANN-MAUGUIN- und SCHÖNFLIES-Symbole angegeben, während im Falle von Γ^{all} und Γ^{int} die Symmetrie durch die SCHÖNFLIES-Bezeichnungen dargestellt ist.

Die verbliebenen drei ungeraden Schwingungen sind von derselben Rasse wie im Falle des isolierten Oktaeders ($\Gamma^{int}_{MO_{6/2}} = 2T_{1u} + T_{2u}$; vgl. Tab. 7).

Wie Abb. 6 zu entnehmen ist, befinden sich in AMO_3-Perowskiten alle O-Atome in den Flächenmitten der Elementarzelle und werden durch deren Grenzen halbiert. So entstehen 6/2 O-Atome, von denen sich jeweils zwei entsprechen (vgl. Abb. 7/ Teilbild 1): Bei einer modifizierten Schwingungsanalyse (s. Tab. 8) sind letztere zusammen als ein Atom zu zählen (n(R) erhält bei einer Symmetrieoperation, die beide ineinander

überführt oder beide in ihren Lagen beläßt, den Wert 1). Ebenso wie beim MO_6-Oktaeder können die Bewegungsbilder aus denen der Bestandteile ($O_{6/2}$-Gerüst und M) addiert werden. Dabei ergeben sich die T_{1u}- und T_{2u}-Rassen identisch mit den in Abb. 5 für MO_6 gezeichneten: $T_{1u}(1)$ = Translation; $T_{1u}(2)$ = Deformation; $T_{1u}(4)$ = Valenzschwingung; Teilbild (3) = Überlagerung aus (1) - (2) + (4); daneben als weitere Deformation eine Mode der Rasse T_{2u}. Bei allen Bewegungen erfahren äquivalente Atome eine Auslenkung in dieselbe Richtung.

Abbildung 7 : $MO_{6/2}$-Oktaeder(1),$MO_2O_{4/2}$-Gruppe (2) sowie $O_{4/2}$ (3).
Äquivalente, durch die Zellgrenze halbierte Atome sind durch gleiche Buchstaben markiert.

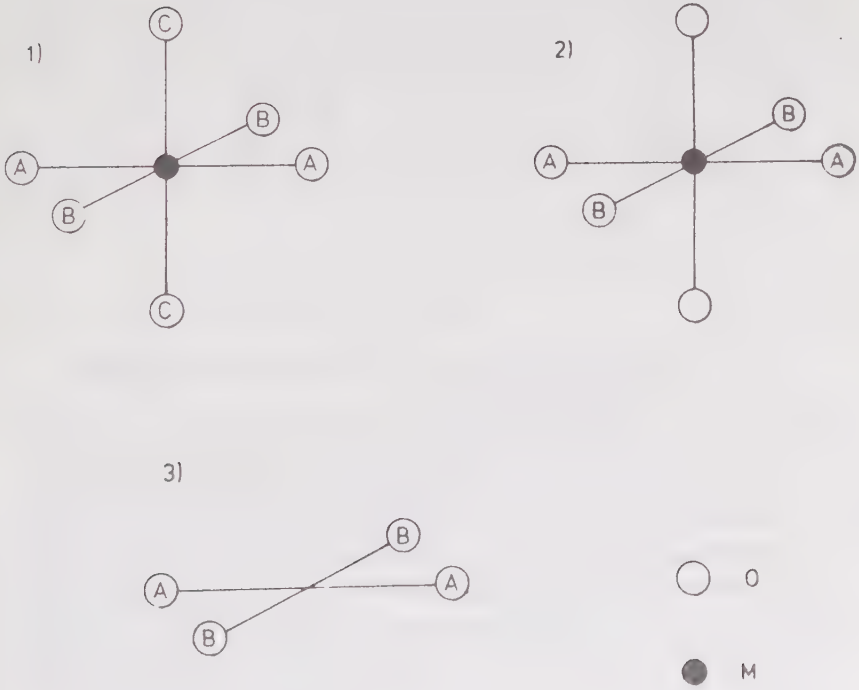


Tabelle 8 : Schwingungsanalyse für eine $O_{6/2}$-Gruppe in der Symmetrie O_h (Erläuterungen s. Text)

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
n(R)	3	0	0	1	1	3	1	0	3	1
k(R)	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1
χ(R)	9	0	-1	1	-3	-9	-1	0	3	1

$a(A_{1g}) = \frac{1}{48}(9 + 0 - 6 + 6 - 9 - 9 - 6 + 0 + 9 + 6) = 0$

$a(A_{2g}) = \frac{1}{48}(9 + 0 + 6 - 6 - 9 - 9 + 6 + 0 + 9 - 6) = 0$

$a(E_g) = \frac{1}{48}(18 + 0 + 0 + 0 - 18 - 18 + 0 + 0 + 18 + 0) = 0$

$a(T_{1g}) = \frac{1}{48}(27 + 0 + 6 + 6 + 9 - 27 - 6 + 0 - 9 - 6) = 0$

$a(T_{2g}) = \frac{1}{48}(27 + 0 - 6 - 6 + 9 - 27 + 6 + 0 - 9 + 6) = 0$

$a(A_{1u}) = \frac{1}{48}(9 + 0 - 6 + 6 - 9 + 9 + 6 + 0 - 9 - 6) = 0$

$a(A_{2u}) = \frac{1}{48}(9 + 0 + 6 - 6 - 9 + 9 - 6 + 0 - 9 + 6) = 0$

$a(E_u) = \frac{1}{48}(18 + 0 + 0 + 0 - 18 + 18 + 0 + 0 - 18 + 0) = 0$

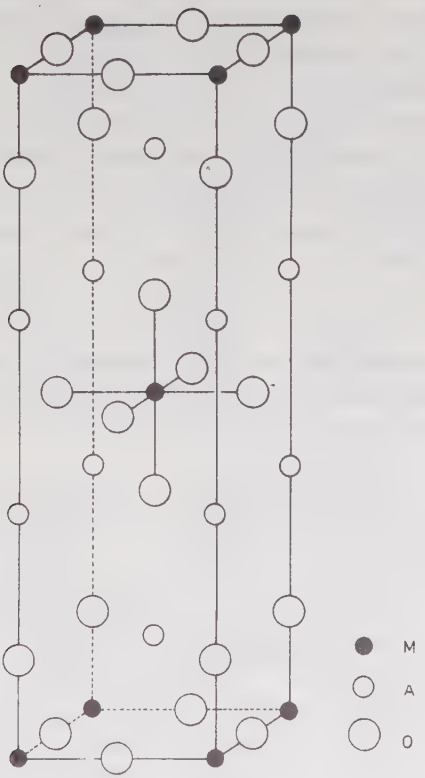
$a(T_{1u}) = \frac{1}{48}(27 + 0 + 6 + 6 + 9 + 27 + 6 + 0 + 9 + 6) = 2$

$a(T_{2u}) = \frac{1}{48}(27 + 0 - 6 - 6 + 9 + 27 - 6 + 0 + 9 - 6) = 1$

2.2.4.3. Zweidimensional unendlich vernetzte Oktaeder; die K_2NiF_4-Struktur

In der K_2NiF_4-Struktur (R.G. I4/mmm - D_{4h}^{17}; s. Abb. 8), einem vom Perowskit abgeleiteten Gitter, kristallisieren eine Reihe oxidischer Verbindungen. Dort liegen in x- und y-Richtung untereinander verknüpfte MO_6-Oktaeder vor und bilden so zweidimensional unendliche Oktaedernetze, die parallel zur z-Achse durch AO-Schichten getrennt sind; danach enthält dieser Strukturtyp $MO_2O_{4/2}$-Gruppen (s. Abb. 7).

Abbildung 8 : K_2NiF_4-Struktur von Verbindungen des Typs A_2MO_4



Für den Inhalt der spektroskopischen Zelle von einer Formeleinheit kann durch die Faktorgruppenanalyse Γ^{tot} und Γ^{int} sowie durch die modifizierte Schwingungsanalyse einer $MO_2O_{4/2}^-$-Gruppe (s. Abb. 7) Γ^{all} berechnet werden (s. Tab. 9). Diese Ergebnisse lassen sich weder mit denen eines isolierten (s. unter 2.2.4.1.) noch mit denen eines $MO_{6/2}$-Oktaeders (s. unter 2.2.4.2.) in Beziehung setzen, da die Anzahl der Schwingungen in keinem Falle übereinstimmt. Dadurch ist über die beteiligten Bewegungen bzw. die für Berechnungen zu verwendenden Symmetriekoordinaten zunächst keine Aussage möglich;

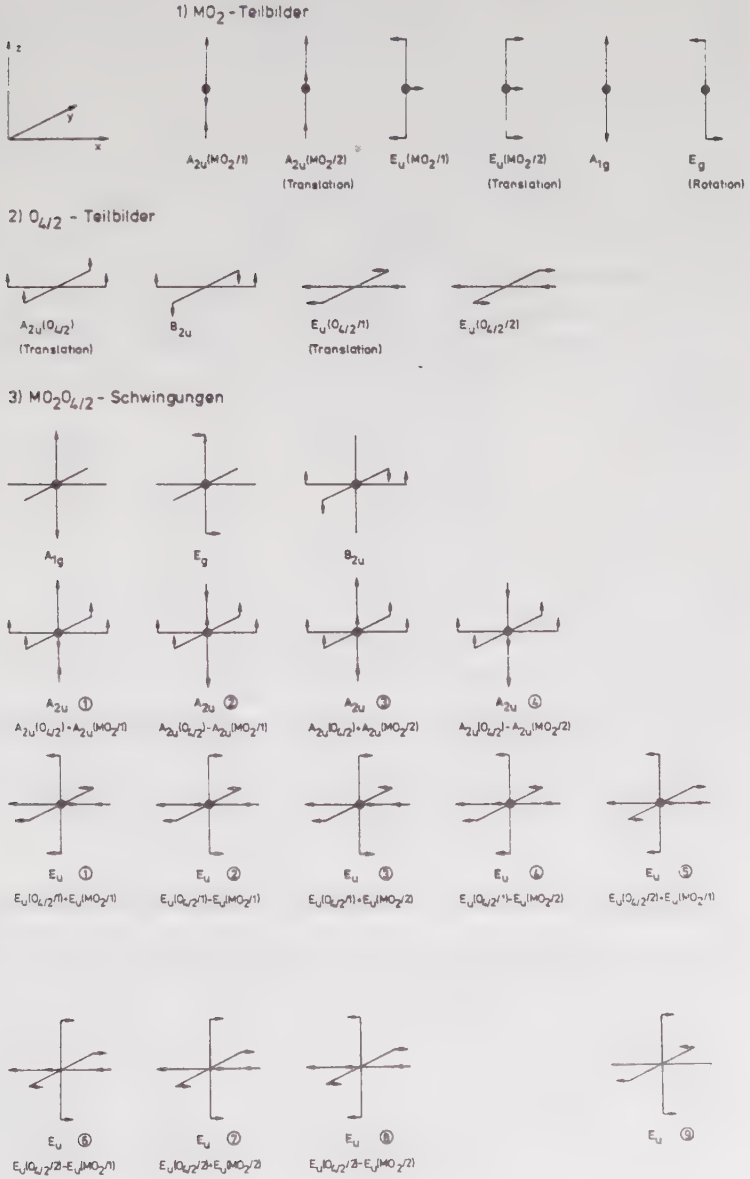
dazu muß vielmehr eine Betrachtung an Teilgruppen ($O_{4/2}$-Gerüst (s. Abb. 7) und MO_2) mit anschließender Kombination der Schwingungen zur Anwendung kommen. Die Bewegungsbilder der MO_2-Einheit sind bereits unter 2.2.4.1. abgeleitet und in Abb. 4 enthalten (Atome A und C = O; Atom B = M), die zugehörigen irreduziblen Darstellungen können in üblicher Weise erhalten werden: $\Gamma^{all}_{MO_2(D_{4h})} = A_{1g} + E_g + 2A_{2u} + 2E_u$. Ebenso ergeben sich die Schwingungen der quadratisch planaren $O_{4/2}$-Gruppe zu $\Gamma^{all}_{O_{4/2}(D_{4h})} = A_{2u} + B_{2u} + 2E_u$. Die Addition von $\Gamma^{all}_{MO_2}$ und $\Gamma^{all}_{O_{4/2}}$ liefert $\Gamma^{all}_{MO_2O_{4/2}}$ (vgl. Tab. 9).

Tabelle 9 : Ergebnisse der Faktorgruppen- und der Schwingungsanalyse für A_2MO_4-Verbindungen mit K_2NiF_4-Struktur (s. Text)

A_2MO_4	$I4/mmm\text{-}D^{17}_{4h}$	$\Gamma^{tot} = 2A_{1g} + 2E_g + 4A_{2u} + B_{2u} + 5E_u$
$MO_2O_{4/2}$	(D_{4h})	$\Gamma^{all} = A_{1g} + E_g + 3A_{2u} + B_{2u} + 4E_u$
$MO_2O_{4/2}$	(D_{4h})	$\Gamma^{int} = A_{1g} + E_g + 2A_{2u} + B_{2u} + 3E_u$
$O_{4/2}$-Gerüst	(D_{4h})	$\Gamma^{all} = A_{2u} + B_{2u} + 2E_u$
MO_2(linear)	(D_{4h})	$\Gamma^{all} = A_{1g} + E_g + 2A_{2u} + 2E_u$

Die Konstruktion der Schwingungsbilder durch Kombination jeweils gleichrassiger Bewegungen der Teilgruppen zeigt Abb. 9: A_{1g} und E_g (aus $\Gamma^{all}_{MO_2}$) besitzen keinen Partner in $\Gamma^{all}_{O_{4/2}}$, somit stellen diese Bewegungen allein die Schwingungen dieser Rasse des Gesamtsystems dar. Ebenso bezieht sich B_{2u} (aus $\Gamma^{all}_{O_{4/2}}$) nur auf Schwingungen innerhalb von $O_{4/2}$ und braucht deshalb nicht mit anderen kombiniert zu werden. Die zusammengesetzte A_{2u} (2) besitzt Valenz-, A_{2u} (4) Deformationscharakter, während A_{2u} (3) eine Translation und A_{2u} (1) die Überlagerung ((3) - (2) + (4)) darstellt. Im Falle der E_u-

Abbildung 9 : Konstruktion der $MO_2O_{4/2}$-Schwingungen aus denen von MO_2 und $O_{4/2}$



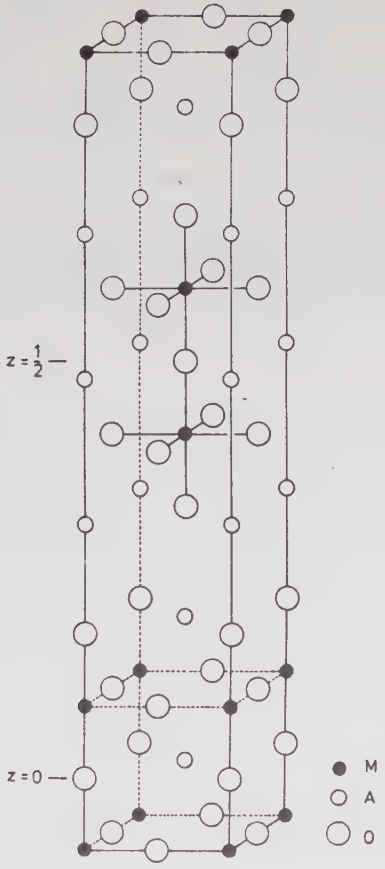
Schwingungen ist (4) die Translation, (6) die Deformations- bzw. (7) die Valenzschwingung, und (1) eine Überlagerung dieser drei Bewegungen. (2), (3), (5) sowie (8) sind nicht unabhängig voneinander - sie ergeben zusammengefaßt die Deformationsschwingung (9). Ein Vergleich mit den Schwingungsbildern eines idealen isolierten Oktaeders (s. Abb. 1) zeigt, daß die ungeraden Darstellungen alle auch in $MO_2O_{4/2}$ auftreten, die dort dreifach entarteten jedoch entsprechend der Vorzugsrichtung der Symmetriegruppe D_{4h} unter Beibehaltung ihrer ursprünglichen Bewegung zweifach aufgespalten sind. Im Falle der geraden Schwingungen A_{1g} und E_g läßt sich erstere sowohl aus dem Schwingungsbild der $A_{1g}(O_h)$ als auch der $E_g(O_h)$ ableiten, letztere sowohl aus dem der inaktiven Rotation $T_{1g}(O_h)$ als auch dem der $T_{2g}(O_h)$; damit können die Moden von $MO_6(O_h)$ mit denen von $MO_2O_{4/2}$ in Beziehung gesetzt werden:

$MO_6(O_h)$		$MO_6(D_{4h})$	$MO_2O_{4/2}(D_{4h})$
A_{1g} (ν_1)	→	A_{1g}	A_{1g}
E_g (ν_2)	→	$A_{1g} + B_{1g}$	
T_{1g} (Rotation)	→	$A_{2g} + E_g$	E_g
T_{2g} (ν_5)	→	$B_{2g} + E_g$	
T_{1u} (ν_3)	→	$A_{2u} + E_u$	$A_{2u} + E_u$
T_{1u} (ν_4)	→	$A_{2u} + E_u$	$A_{2u} + E_u$
T_{1u} (Translation)	→	$A_{2u} + E_u$	$A_{2u} + E_u$
T_{2u} (ν_6)	→	$B_{2u} + E_u$	$B_{2u} + E_u$

2.2.4.4. Doppelschichten von zweidimensional unendlich vernetzten Oktaedern; die $A_3M_2O_7$-Struktur

Verbindungen des Typs $A_3M_2O_7$ (R.G. $I4/mmm$-D_{4h}^{17}; s. Abb. 10) stellen Mischkristalle aus A_2MO_4 mit K_2NiF_4-Struktur (s. unter 2.2.4.3.) und dem Perowskit AMO_3 dar: $A_2MO_4 \cdot AMO_3$. Alle MO_6-Oktaeder sind in xy-Richtung zweidimensional vernetzt, parallel der z-Achse werden jeweils zwei solcher Schichten durch

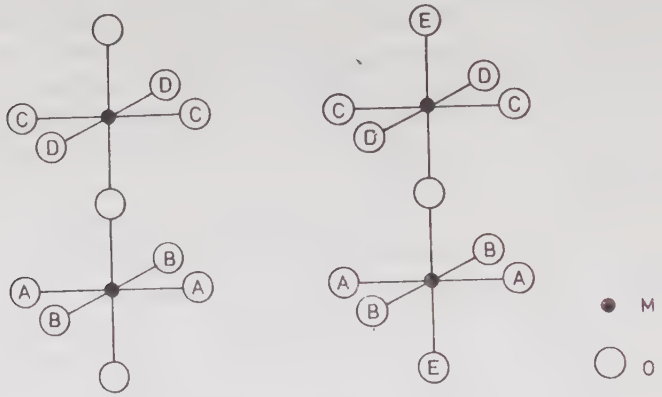
Abbildung 10 : Struktur von $A_3M_2O_7$



gemeinsame Oktaederspitzen verbunden und von der nächsten durch eine AO-Lage getrennt; der Inhalt der spektroskopischen Zelle ist eine Formeleinheit, die zu betrachtende Gruppe zeigt Abb. 11: $M_2O_3O_{8/2}$ (die Sauerstoffatome A, B, C, D sind translationssymmetrisch, sie werden durch die Zellgrenze halbiert).

$\Gamma^{all}_{M_2O_3O_{8/2}(D_{4h})}$, welches mittels der Faktorgruppen- oder der modifizierten Schwingungsanalyse zu bestimmen ist, findet

Abbildung 11 : $M_2O_3O_{8/2}$- und $M_2OO_{10/2}$-Polyeder



$M_2O_3O_{8/2}$ $M_2OO_{10/2}$

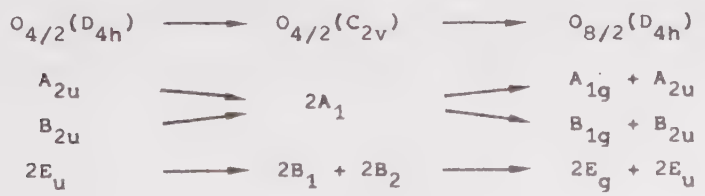
sich zusammen mit $\Gamma^{tot}_{A_3M_2O_7}$ und $\Gamma^{int}_{M_2O_3O_{8/2}(D_{4h})}$ in Tab. 10.

Eine Analogie dieser Ergebnisse zu denen von isolierten oder drei- bzw. zweidimensional vernetzten Oktaedern (vgl. 2.2.4.1. - 2.2.4.3.) ist nicht erkennbar, daher wird wieder die Methode der Teilgruppenanalyse angewendet und der Polyeder in eine M_2O_3 und eine $O_{8/2}$-Einheit aufgeteilt. Erstere liefert $\Gamma^{all}_{M_2O_3(D_{4h})} = 2A_{1g} + 2E_g + 3A_{2u} + 3E_u$, während sich für letztere $\Gamma^{all}_{O_{8/2}(D_{4h})} = A_{1g} + B_{1g} + 2E_g + A_{2u} + B_{2u} + 2E_u$ ergibt (vgl. Tab. 10).

Tabelle 10 : Ergebnisse der Faktorgruppen- und Schwingungsanalyse für $A_3M_2O_7$- und $A_{2/3}M_2O_6$-Verbindungen (s. Text)

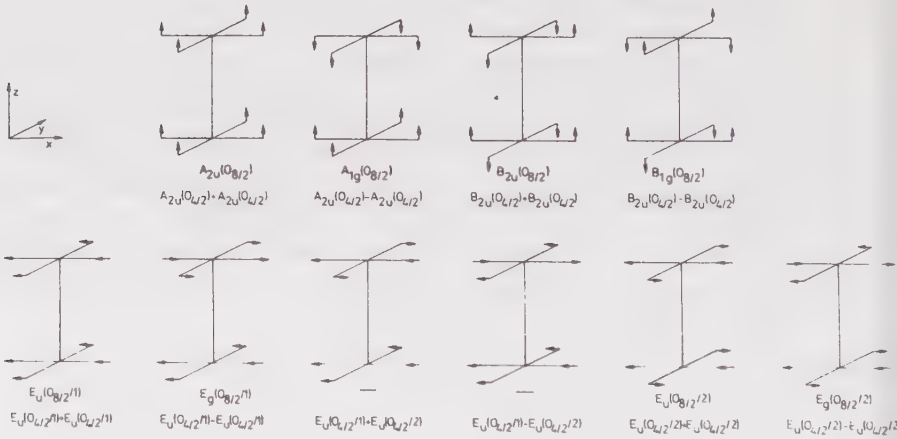
$A_3M_2O_7$	$I4/mmm\text{-}D_{4h}^{17}$	$\Gamma^{tot} = 4A_{1g} + B_{1g} + 5E_g + 6A_{2u} + B_{2u} + 7E_u$
$M_2O_3O_{8/2}$	(D_{4h})	$\Gamma^{all} = 3A_{1g} + B_{1g} + 4E_g + 4A_{2u} + B_{2u} + 5E_u$
$M_2O_3O_{8/2}$	(D_{4h})	$\Gamma^{int} = 3A_{1g} + B_{1g} + 4E_g + 3A_{2u} + B_{2u} + 4E_u$
M_2O_3(linear)	(D_{4h})	$\Gamma^{all} = 2A_{1g} + 2E_g + 3A_{2u} + 3E_u$
$O_{8/2}$-Gerüst	(D_{4h})	$\Gamma^{all} = A_{1g} + B_{1g} + 2E_g + A_{2u} + B_{2u} + 2E_u$
$O_{4/2}$-Gerüst	(D_{4h})	$\Gamma^{all} = A_{2u} + B_{2u} + 2E_u$
$A_{2/3}M_2O_6$	$P4/mmm\text{-}D_{4h}^{1}$	$\Gamma^{tot} = 2A_{1g} + B_{1g} + 3E_g + 5A_{2u} + B_{2u} + 6E_u$
$M_2OO_{10/2}$	(D_{4h})	$\Gamma^{all} = 2A_{1g} + B_{1g} + 3E_g + 4A_{2u} + B_{2u} + 5E_u$
$M_2OO_{10/2}$	(D_{4h})	$\Gamma^{int} = 2A_{1g} + B_{1g} + 3E_g + 3A_{2u} + B_{2u} + 4E_u$
$O_{10/2}$-Gerüst	(D_{4h})	$\Gamma^{all} = A_{1g} + B_{1g} + 2E_g + 2A_{2u} + B_{2u} + 3E_u$
$O_{2/2}$	(D_{4h})	$\Gamma^{all} = A_{2u} + E_u$
M_2O(linear)	(D_{4h})	$\Gamma^{all} = A_{1g} + E_g + 2A_{2u} + 2E_u$

Letzteres läßt sich auch aus dem Ausdruck für eine planare $O_{4/2}$-Gruppe (vgl. Tab. 10) durch Korrelation über eine Untergruppe (C_{2v}) von D_{4h}, die kein Inversionszentrum und keine Spiegelebene σ_h besitzt erhalten. Diese formale Zwischenschaltung einer niedrigeren Symmetrie ist daher erforderlich, weil in der $O_{8/2}$-Einheit diese Symmetrieelemente eine andere Lage besitzen als im $O_{4/2}$-Element.



Nach dieser Korrelation wurde die Aufstellung der Schwingungsbilder von $O_{8/2}$ aus denen von $O_{4/2}$ (vgl. Abb. 9) in Abb. 12 vorgenommen. Dabei treten bei den Kombinationen von $E_u(O_{4/2}/1)$ mit $E_u(O_{4/2}/2)$ zwei Bewegungen auf, die nicht den Symmetrieanforderungen von D_{4h} entsprechen, diese stellen demnach keine Lösungen dar (in Abb. 12 mit —·— bezeichnet). Es hätte also ausgereicht, die $E_u(O_{4/2}/1)$ bzw. $E_u(O_{4/2}/2)$ mit sich selber jeweils symmetrisch und asymmetrisch zum Inversionszentrum zu verknüpfen. Entsprechend dem Vorgehen unter 2.2.4.3. könnten nun die $O_{8/2}$-Schwingungen mit denen der M_2O_3-Gruppe kombiniert werden, um die Moden des Gesamtsystems $M_2O_3O_{8/2}$ zu erhalten.
Ein einfacherer Weg hierfür wird unter 2.2.4.5. zusammen mit den Betrachtungen an $M_2OO_{10/2}$-Einheiten gezeigt.

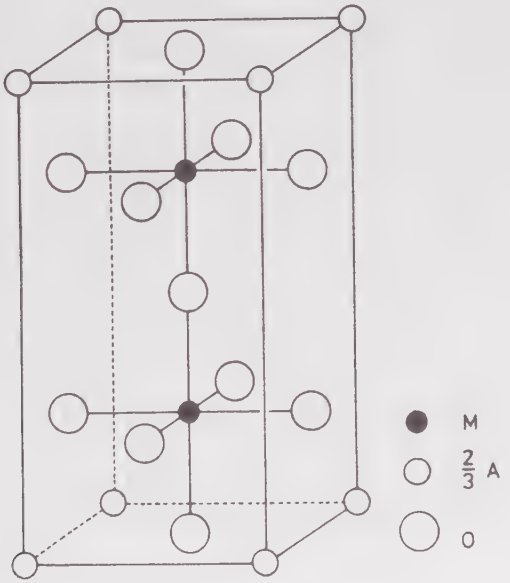
Abbildung 12 : Kombinationen zweier $O_{4/2}$-Elementen (vgl. Abb. 9) zu einer $O_{8/2}$-Einheit



2.2.4.5. Zwei dreidimensional unendlich vernetzte Oktaeder; die $A_{2/3}M_2O_6$-Struktur

Verbindungen vom $A_{2/3}M_2O_6$-Typ kristallisieren in tetragonal oder orthorhombisch verzerrten Perowskitvarianten, die 4/3 Lücken im A-Teilgitter enthalten ($A_{2/3}\square_{4/3}M_2O_6$). Die Elementarzelle (R.G. P4/mmm-D^1_{4h} (im tetragonalen Fall); s. Abb. 13) besteht formal aus zwei in z-Richtung aufeinanderfolgenden ABO_3-Würfeln; der zu betrachtende Polyeder $M_2OO_{10/2}$ (s. Abb. 11) ist der unter 2.2.4.4. besprochenen $M_2O_3O_{8/2}$-Gruppe nahe verwandt; zusätzlich sind die beiden terminalen Sauerstoffatome (E) an den Zellgrenzen halbiert. Obwohl entsprechend dem ABO_3-Perowskit keine unverknüpften Polyederatome in der Struktur vorhanden sind, ergeben sich nach der Faktorgruppen- und der Schwingungsanalyse (s. Tab. 10) auch zum Inversionszentrum symmetrische Moden.

Abbildung 13 : Struktur von $A_{2/3}M_2O_6$



Zur einfachen Konstruktion der Schwingungsbilder kann die $M_2OO_{10/2}$-Gruppe entweder in $O_{8/2}$ (= $2O_{4/2}$, vgl. unter 2.2.4.4.)) und $M_2OO_{2/2}$ oder in $O_{10/2}$ und M_2O unterteilt, deren Schwingungen zunächst getrennt berechnet, gezeichnet und anschliessend kombiniert werden.
Beide Modelle lassen sich in einem weiteren vereinfachenden Schritt durch Addition einer $O_{2/2}$- und einer M_2O-Gruppe mit dem bereits bekannten $O_{8/2}$-Gerüst (s. unter 2.2.4.4.) zusammenfassen. Der zuletzt beschriebene Weg ($O_{2/2} + M_2O + O_{8/2}$) soll zunächst betrachtet werden.

Die einzigen Bewegungen eines einzelnen Atoms ($O_{2/2}$) sind seine Translationen; deren irreduzible Darstellungen lauten:
$\Gamma^{all}_{O_{2/2}(D_{4h})} = A_{2u} + E_u$

Dieser Ansatz ist deshalb möglich, weil es sich bei den Sauerstoffatomen mit der Bezeichnung E (vgl. Abb. 11) um ein und dasselbe Atom handelt. Abb. 14 zeigt die Konstruktion der Schwingungsbilder durch sukzessive Addition der drei Teilgruppen $O_{8/2}$, M_2O und $O_{2/2}$. Teilbild 14/1 enthält die Rassen B_{2u} und B_{1g}, die direkt aus Abb. 12 zu entnehmen sind, da in ihnen nur das $O_{8/2}$-Gerüst schwingt (vgl. Tab. 11). Wie ein Vergleich mit den Schwingungen des isolierten Oktaeders (s. Abb. 1) ergibt, handelt es sich hierbei um eine symmetrische (B_{1g}) und asymmetrische (B_{2u}) Komponente aus der Deformationsschwingung $T_{2u}(\nu_6)$. In Abb. 14/2 sind die A_{1g}- und E_g-Rassen von $M_2OO_{10/2}$ aus den Teilgruppen $O_{8/2}$ (s. Abb. 12) und M_2O (s. Abb. 9) [1] konstruiert, sie besitzen keine Partner aus $O_{2/2}$ (vgl. Tab. 11).

$A_{1g}(1)$ und $E_g(4)$ bzw. $A_{1g}(2)$ und $E_g(3)$ stellen Bewegungen dar, die sich als Komponenten der Deformations (ν_4)- bzw. Valenz (ν_3)-schwingung eines isolierten Okaeders deuten lassen (vgl. Abb. 1). $E_g(2)$ ist einer "verhinderten" Translation

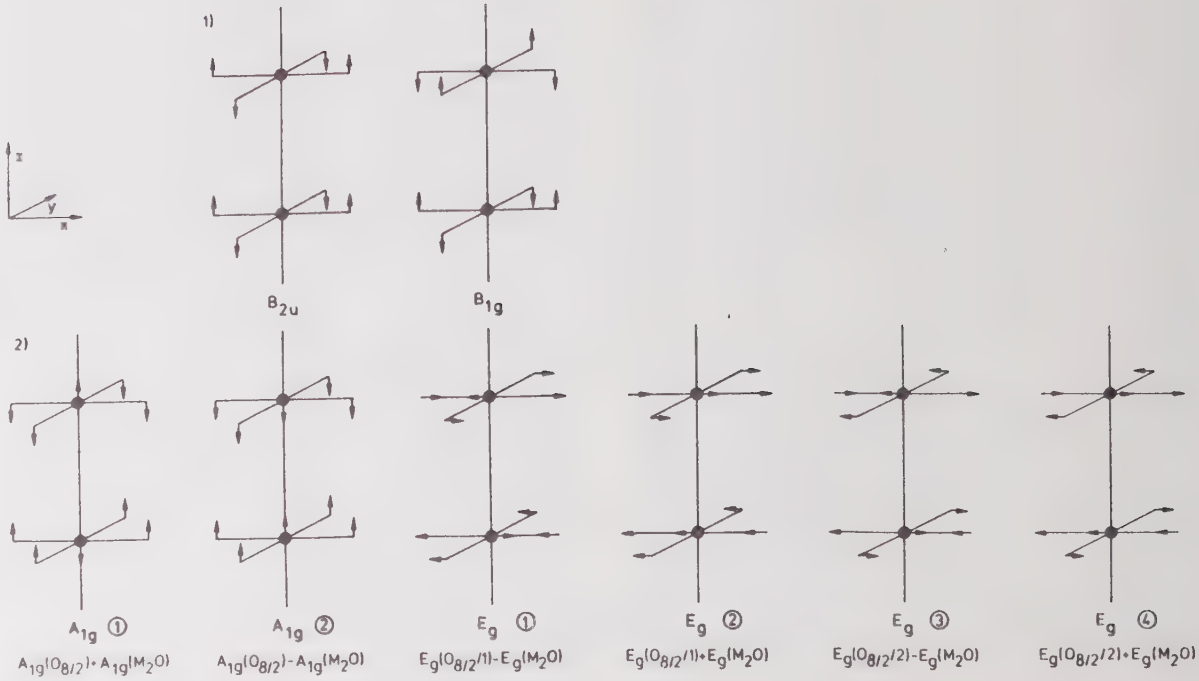
---

[1] Die Schwingungsbilder der in Abb. 9 gezeigten MO_2-Gruppe entsprechen infolge der gleichen Symmetrie denen der hier in Frage kommenden M_2O-Einheit.

Abbildung 14 : $MOO_{10/2}$-Schwingungen

1) Schwingungen, die von einer Teilgruppe ($O_{8/2}$) allein ausgeführt werden

2) Schwingungen, die von zwei Teilgruppen ($O_{8/2}$ und M_2O) ausgeführt werden

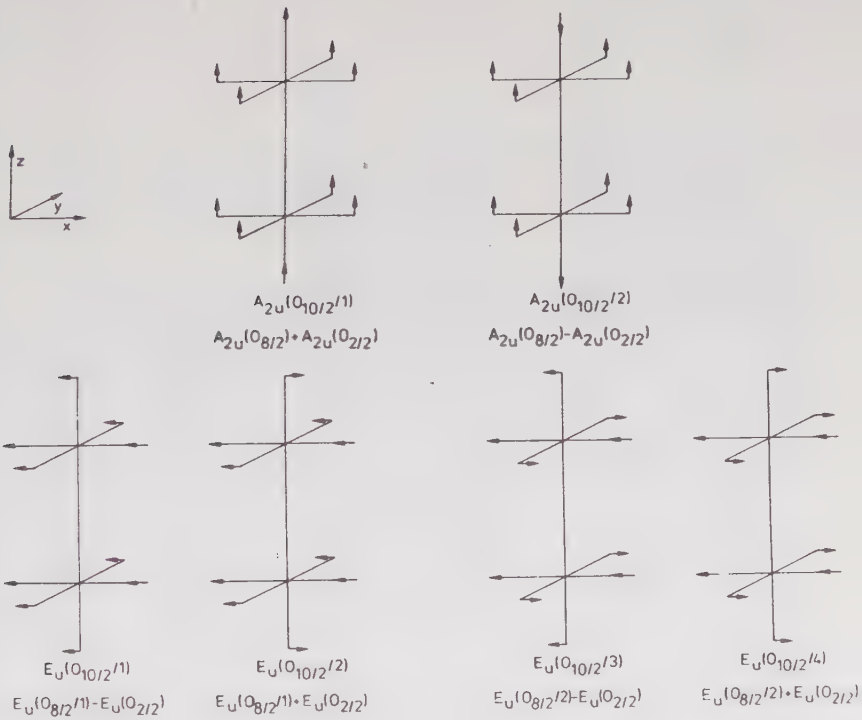


zuzuordnen (die beiden Teile der Gruppe bewegen sich gegenläufig), während das Schwingungsbild $E_g(1)$ lediglich durch eine Überlagerung der drei anderen ((2) + (3) - (4)) zustandekommt (s. Abb. 14).

In Abb. 15-17 sind die Bewegungen der Rassen A_{2u} und E_u abgeleitet, deren Beschreibung die Kombination aller drei betrachteten Teilgruppen erforderlich macht ($O_{8/2}$ + M_2O + $O_{2/2}$); aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit geschieht die Addition stufenweise: Abb. 15 enthält die A_{2u} und E_u-Moden von $O_{10/2}$ (aus $O_{8/2}$ + $O_{2/2}$). Nach den Ergebnissen der Schwingungsanalyse (s. Tab. 11) sind $2A_{2u}$ und $3E_u$-Moden zu erwarten. Es werden jedoch in Abb. 15 zunächst vier Schwingungen der Rasse E_u erhalten, doch läßt sich nicht entscheiden, welche auszuschließen ist. Daher gehen alle vier in die weiteren Betrachtungen ein. Abb. 16 und 17 zeigen die Komplettierung der Schwingungsbilder aus Abb. 15 durch Hinzufügen der Bewegungen der dritten Teilgruppe M_2O.

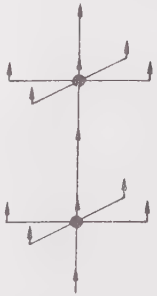
Dabei sind $A_{2u}(1)$ und $E_u(1)$ die Translationen; $A_{2u}(6)$ und $E_u(15)$ bzw. $A_{2u}(7)$ und $E_u(14)$ können als Komponenten der vom isolierten Oktaeder abzuleitenden ν_4-Deformations- bzw. ν_3-Valenzschwingung aufgefaßt werden (vgl. Abb. 1). $A_{2u}(4)$ und $E_u(4)$ stellen jeweils Überlagerungen dar ($A_{2u}(4)$ = $A_{2u}(6) - A_{2u}(7) + A_{2u}(1)$; $E_u(4) = E_u(14) - E_u(15) + E_u(1)$); daneben ist aus $A_{2u}(2) - A_{2u}(8)$ bzw. $A_{2u}(3) - A_{2u}(5)$ durch Überlagerung die $A_{2u}(9)$, eine asymmetrische Brückenschwingung zu erhalten. Im Falle der zweifach entarteten Rasse E_u ergibt sich $E_u(17)$ aus $E_u(6) + E_u(7) - E_u(\ldots) - E_u(\ldots)$ und $E_u(18)$ aus $E_u(2) + E_u(3) - E_u(5) - E_u(8) + E_u(9) + E_u(12) - E_u(13) - E_u(16)$; beide Moden können wiederum als vom isolierten Oktaeder abgeleitet gedacht werden (vgl. Abb. 1). Während sich erstere aus der MO_6-Deformation (ν_6) ableiten läßt, beschreibt letztere eine Kippschwingung, die als verhinderte Rotation der Oktaeder oder auch als Komponente der MO_6-Deformationsschwingung (ν_5) anzusehen ist.

Abbildung 15 : Kombination der $O_{10/2}$-Schwingungen der Rassen A_{2u} und E_u aus den Teilgruppen $O_{8/2}$ und $O_{2/2}$



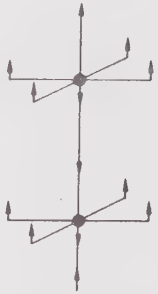
Damit können die Moden von $\lceil {}^{all}_{MO_6}(O_h)$-Oktaedern mit denen von $\lceil {}^{all}_{M_2OO_{10/2}}(D_{4h})$ in Beziehung gesetzt werden:

Abbildung 16 : A_{2u}-Rassen des Systems $M_2OO_{10/2}$ als Kombination derjenigen von $O_{10/2}$ und M_2O



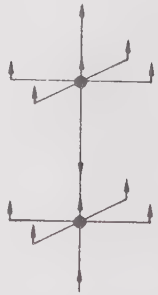
A_{2u} ①

$A_{2u}(O_{10/2}/1)+A_{2u}(M_2O/1)$



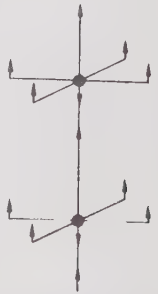
A_{2u} ②

$A_{2u}(O_{10/2}/1)-A_{2u}(M_2O/1)$



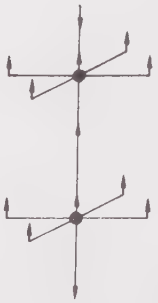
A_{2u} ③

$A_{2u}(O_{10/2}/1)+A_{2u}(M_2O/2)$



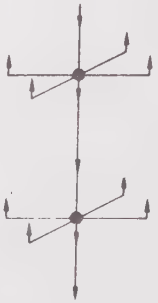
A_{2u} ④

$A_{2u}(O_{10/2}/1)-A_{2u}(M_2O/2)$



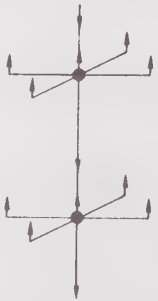
A_{2u} ⑤

$A_{2u}(O_{10/2}/2)+A_{2u}(M_2O/1)$



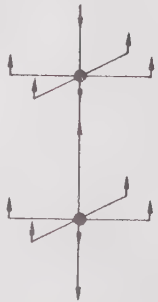
A_{2u} ⑥

$A_{2u}(O_{10/2}/2)-A_{2u}(M_2O/1)$



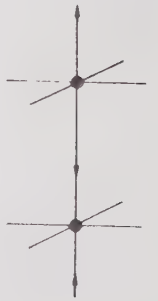
A_{2u} ⑦

$A_{2u}(O_{10/2}/2)+A_{2u}(M_2O/2)$



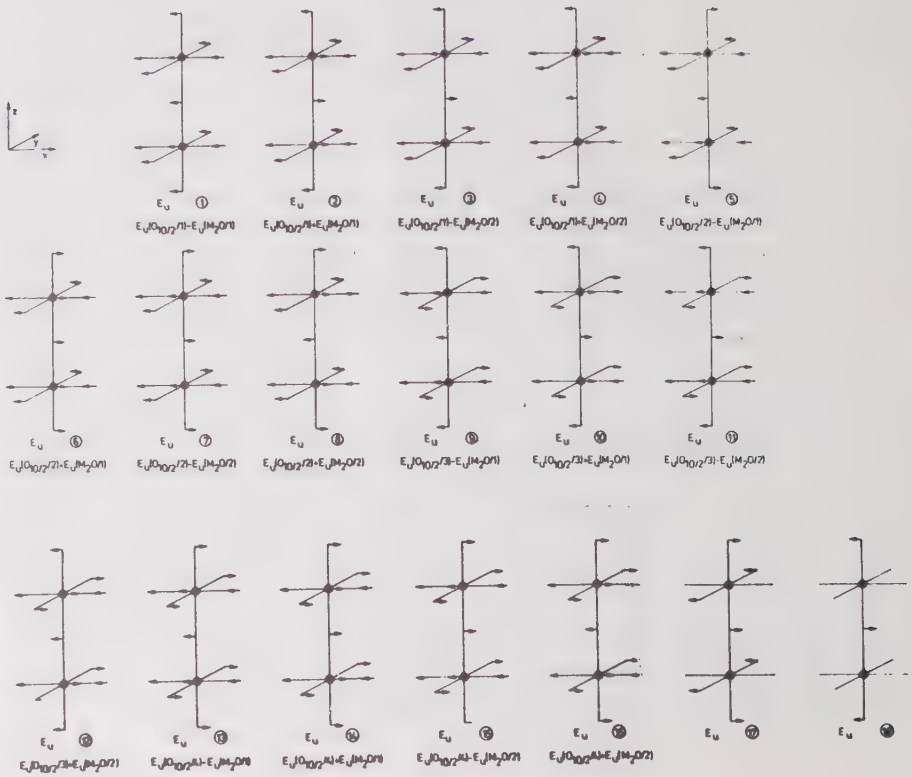
A_{2u} ⑧

$A_{2u}(O_{10/2}/2)-A_{2u}(M_2O/2)$



A_{2u} ⑨

Abbildung 17 : E_u-Rassen des Systems $M_2OO_{10/2}$ als Kombination derjenigen von $O_{10/2}$ und M_2O



$MO_6(O_h)$		$M_2OO_{10/2}(D_{4h})$
A_{1g} (ν_1)	→	-
E_g (ν_2)	→	-
T_{1g} (Rotation)	↘	E_u
T_{2g} (ν_5)	↗	
T_{1u} (ν_3)	→	$A_{1g}+ E_g+ A_{2u}+ E_u$
T_{1u} (ν_4)	→	$A_{1g}+ E_g+ A_{2u}+ E_u$
T_{2u} (ν_6)	→	$B_{1g}+ B_{2u}+ E_u$
T_{1u} (Translation)	→	$E_g+ A_{2u}+ E_u$
-	→	A_{2u} (Brückenschwingung) [1]

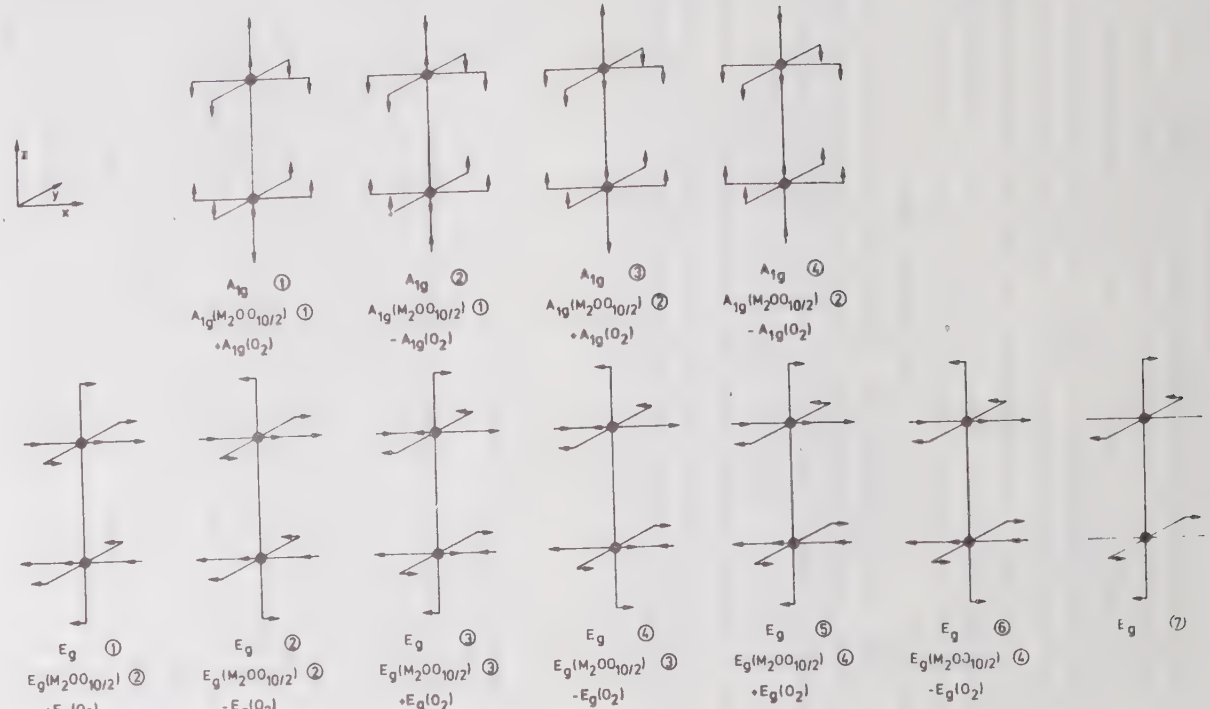
Wie dieser Korrelation zu entnehmen ist, rühren weder aus der ν_1- noch aus der ν_2-Schwingung von MO_6-Oktaedern Bewegungen der $M_2OO_{10/2}$-Gruppe her; dagegen ergibt sich mit der Brückenschwingung A_{2u} eine Mode die nicht aus den Oktaederfrequenzen abgeleitet werden kann. [1]

Ein Vergleich (s. Tab. 10) von $\Gamma^{int}_{M_2O_3O_{8/2}}$ mit $\Gamma^{int}_{M_2OO_{10/2}}$ zeigt, daß die Zahl der zum Inversionszentrum asymmetrischen ungeraden Schwingungen und diejenige der Rasse B_{1g} übereinstimmen: Das hier gefundene Ergebnis läßt sich wegen der gleichen Molekülsymmetrie direkt auf die $M_2O_3O_{8/2}$-Gruppe übertragen. Im Falle der geraden Moden wird jedoch eine A_{1g} und E_g zusätzlich gefunden: Die Sauerstoffe (E) (in $M_2OO_{10/2}$) stellen in $M_2O_3O_{8/2}$ nicht identische und durch die Zellgrenze halbierte, sondern zwei voneinander unabhängige Atome dar, die damit auch symmetrisch zum Inversionszentrum schwingen können (ihre Gesamtschwingungen lauten: $\Gamma^{tot}_{O_2} = A_{1g}+ E_g+ A_{2u}+ E_g$ im Vergleich die von $O_{2/2} = O$: $\Gamma^{tot}_{O} = A_{2u}+ E_u$). Dadurch sind in diesem Falle zu den Bewegungen in Abb. 14/2 noch die $A_{1g}+E_g$-Bewegung der endständigen Sauerstoffatome zu addieren, um so zu den Schwingungsbildern für die $M_2O_3O_{8/2}$-Gruppe zu gelangen (s. Abb. 18).

---

[1] die Brückenschwingung (A_{2u}) könnte von der ν_1 bzw. ν_2 (MO_6) abgeleitet werden, doch besitzt sie nur partiell deren Charakter

Abbildung 18 : $M_2O_3O_{8/2}$-Schwingungen der Rassen A_{1g} und E_g



Die Schwingungen können dabei wieder mit denen eines isolierten MO_6-Oktaeders in Beziehung gesetzt werden; so lassen sich $A_{1g}(1)$ sowie $E_g(6)$ bzw. $A_{1g}(3)$ und $E_g(4)$ Komponenten aus der MO_6-Oktaeder-Deformations (ν_4)- bzw. Valenz-Schwingung (ν_3) zuschreiben, während $E_g(7)$, die aus einer Überlagerung ($E_g(5) - E_g(2)$) zustandekommt, der MO_6-Deformationsmode (ν_6) zuzuordnen ist (vgl. Abb. 1). $A_{1g}(4)$ stellt eine Brückenschwingung M-O-M dar, während sich $A_{1g}(2)$ als Überlagerung aus $A_{1g}(1) - A_{1g}(3) + A_{1g}(4)$ deuten läßt.
Im Falle der E_g-Rassen ist $E_g(1)$ eine verhinderte Translation, bei der beide Teiloktaeder sich in unterschiedliche Richtungen bewegen; daneben ergibt sich mit $E_g(3)$ eine Überlagerung aus $E_g(4) + E_g(1) - E_g(2)$ bzw. $E_g(4) + E_g(5) - E_g(6)$.
Alle weiteren Schwingungen des Systems $M_2O_3O_{8/2}$ (Rassen B_{1g}, B_{1u}, A_{2u}, E_u) sind identisch mit den für $M_2OO_{10/2}$ abgeleiteten und können direkt den Abb. 14-17 entnommen werden.

2.2.4.6. Die 3 L-Struktur

Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $A_3BM_2O_9$ können eine geordnete Verteilung der B- und M-Ionen zwischen den kubisch dichtgepackten AO_3-Schichten der hexagonalen 3 L-Struktur erreichen (R.G. $P\bar{3}m1 - D^3_{3d}$; Sequenz $(c)_3$; s. Abb. 19). Die kristallographische Elementarzelle entspricht der spektroskopischen und enthält eine Formeleinheit.

Die Faktorgruppenanalyse ist in Tab. 11 durchgeführt; ihre Resultate werden in Tab. 12 mit den Ergebnissen der Schwingungsanalyse der $M_2O_7O_{4/2}$-Einheit (D_{3d}; s. Abb. 20) und deren Teilgruppen M_2O_6 und $OO_{4/2}$ (Sauerstoffatome der Lage 3f; s. Abb. 20) verglichen. Danach betreffen in $\left[\begin{smallmatrix}\text{all}\\ M_2O_7O_{4/2}\end{smallmatrix}\right.$ alle zum Inversionszentrum symmetrische Bewegungen allein das M_2O_6-Gerüst und enthalten keine Komponenten aus $OO_{4/2}$ (vgl. Tab. 12). Für die $M_2O_7O_{4/2}$-Schwingungen der Rassen A_{1g}, A_{2g} sowie E_g ist daher nur eine Betrachtung

Tabelle 11 : Faktorgruppenanalyse für $A_3BM_2O_9$
(3L-Struktur, R.G. $P\bar{3}m1 - D^3_{3d}$)

	A_{1g}	A_{2g}	E_g	A_{1u}	A_{2u}	E_u
1A in 1b					1	1
2A in 2d	1		1		1	1
1B in 1a					1	1
2M in 2d	1		1		1	1
6O in 6i	2	1	3	1	2	3
3O in 3f				1	2	3
⌐tot	4	1	5	2	8	10
Transl. B					1	1
Transl. A	1		1		2	2
⌐all	3	1	4	2	5	7
akust.Transl.					1	1
⌐int	3	1	4	2	4	6

des M_2O_6-Teils erforderlich. Dieser läßt sich als aus zwei pyramidalen MO_3-Gruppen der Symmetrie C_{3v} aufgebaut denken, seine Bewegungen sind aus der Kombination zweier solcher Einheiten unter Einführung der für D_{3d} zusätzlichen Symmetrieelemente erhältlich:

$$\Gamma^{all}_{MO_3(C_{3v})} \qquad \Gamma^{all}_{2MO_3(D_{3d})} = \Gamma^{all}_{M_2O_6(D_{3d})}$$

$$3A_1 \longrightarrow {}^3A_{1g} + {}^3A_{2u}$$

$$A_2 \longrightarrow A_{2g} + A_{1u}$$

$$4E \longrightarrow 4E_g + 4E_u$$

Abbildung 19 : 3L-Struktur von Verbindungen des Typs $A_3BM_2O_9$
(Schnitt durch die 110-Ebene)

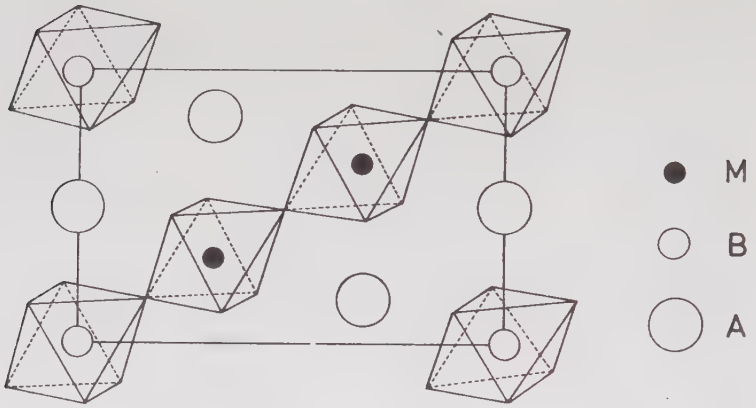
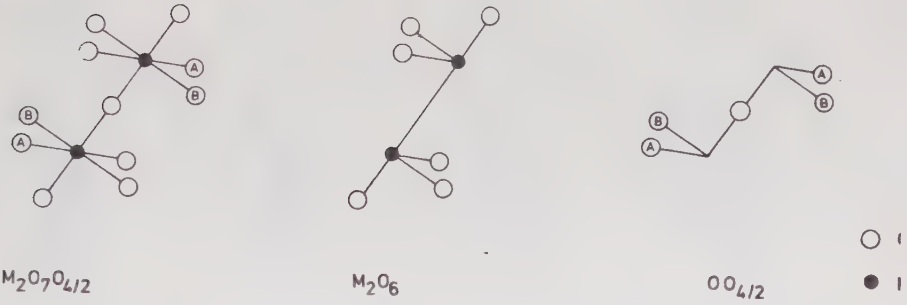


Tabelle 12 : Ergebnisse der Faktorgruppen- und der Schwingungsanalyse für $A_3BM_2O_9$-Verbindungen mit 3L-Struktur (s. Text)

$A_3BM_2O_9$	$P\bar{3}m1\text{-}D_{3d}^3$	$\Gamma^{tot} = 4A_{1g} + A_{2g} + 5E_g + 2A_{1u} + 8A_{2u} + 10E_u$
$M_2O_7O_{4/2}$	(D_{3d})	$\Gamma^{all} = 3A_{1g} + A_{2g} + 4E_g + 2A_{1u} + 5A_{2u} + 7E_u$
$M_2O_7O_{4/2}$	(D_{3d})	$\Gamma^{int} = 3A_{1g} + A_{2g} + 4E_g + 2A_{1u} + 4A_{2u} + 6E_u$
$2MO_3 = M_2O_6$	(D_{3d})	$\Gamma^{all} = 3A_{1g} + A_{2g} + 4E_g + A_{1u} + 3A_{2u} + 4E_u$
$M_2OO_{4/2}$	(D_{3d})	$\Gamma^{all} = A_{1g} + E_g + A_{1u} + 3A_{2u} + 4E_u$
$OO_{4/2}$	(D_{3d})	$\Gamma^{all} = A_{1u} + 2A_{2u} + 3E_u$
MO_6	(D_{3d})	$\Gamma^{all} = 2A_{1g} + A_{2g} + 3E_g + A_{1u} + 3A_{2u} + 4E_u$

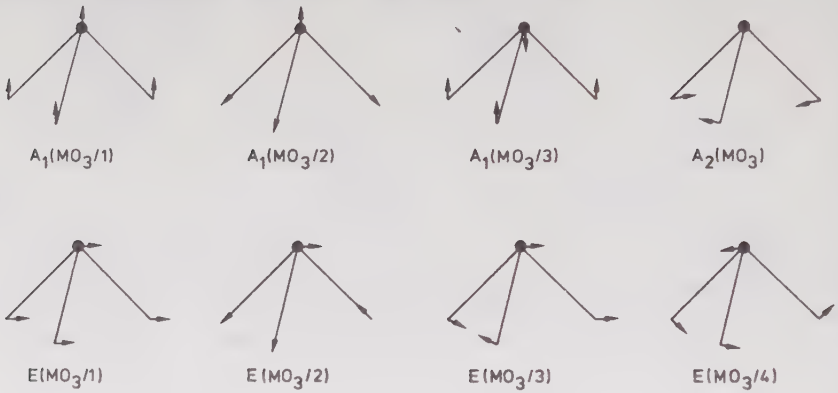
Abbildung 20: $M_2O_7O_{4/2}$-Einheit sowie deren Teilgruppen M_2O_6 und $OO_{4/2}$ der 3L-Struktur;
äquivalente und durch die Zellgrenze halbierte Atome sind durch gleiche Buchstaben markiert



Die Schwingungsbilder von MO_3 (nach [4]; s. Abb. 21) können gemäß dieser Korrelation durch symmetrische (s) und asymmetrische (as) Kombination bezüglich des Inversionszentrums der M_2O_6-Gruppe zu deren Moden aufgebaut werden (s. Abb. 22).

Die dabei erhaltenen Bewegungen der Rassen A_{1u}, A_{2u} sowie E_u sind noch mit den Schwingungen von $OO_{4/2}$ zu verknüpfen, um zu den Gesambildern von $M_2O_7O_{4/2}$ zu gelangen. Die Ableitung der Moden des $OO_{4/2}$-Elements bereitet jedoch erhebliche Schwierigkeiten, da dieses (s. Abb. 20) nicht die inneren Koordinaten des Gesamtsystems enthält. Daher ist eine Betrachtung der $M_2OO_{4/2}$-Teilgruppe erforderlich, deren irreduzible Darstellungen sich aus der Faktorgruppenanalyse (s. Tab. 11) durch Addition der Rassen von 2M in 2d und denen von 3O in 3f ergeben. Das Ergebnis ($\Gamma^{all}_{M_2OO_{4/2}}$) findet sich in Tab. 12.

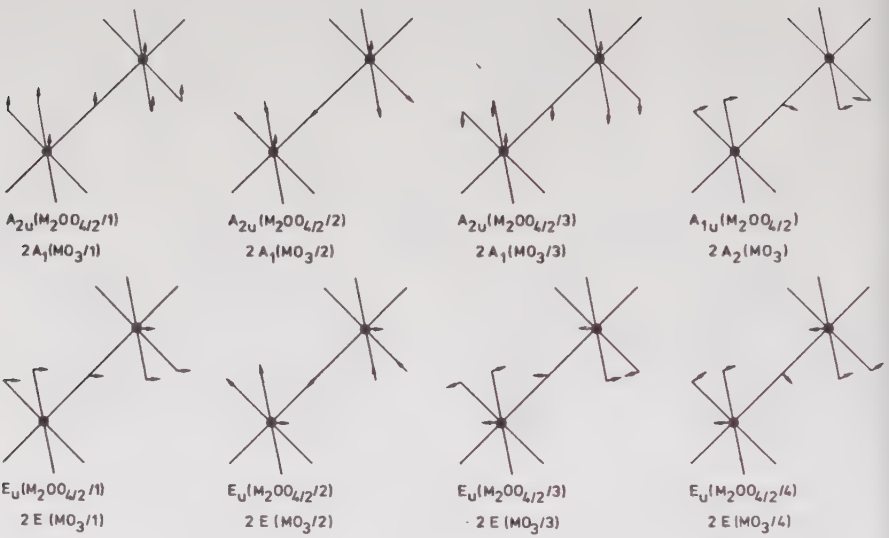
Abbildung 21 : Schwingungsbilder von pyramidalen MO_3-Gruppen



Die Schwingungsbilder der Rassen A_{1u}, A_{2u} und E_u von $M_2OO_{4/2}$ sind aus Kombinationen der MO_3-Moden (s. Abb. 21) erhältlich und in Abb. 23 dargestellt. Die A_{1g}- und E_g-Rassen der $M_2OO_{4/2}$-Teilgruppe, die durch symmetrische Kombinationen der MO_3-Schwingungen zustande kommen, brauchen nicht aufgeführt werden, da durch sie die äquivalenten O-Atome der Sorten A und B (vgl. Abb. 20) in entgegengesetzte Richtungen ausgelenkt und somit Bilder mit ausschließlich M-Bewegungen resultieren würden, die aber schon in denen von M_2O_6 (s. Abb. 22) enthalten sind. Die Schwingungsbilder für A_{1u} lassen sich hier wie auch in Abb. 24 und 27 als Projektion schlecht darstellen. Die Bewegung des O-Atoms im Inversionszentrum wurde der besseren Übersichtlichkeit wegen stets so eingezeichnet, daß die Rotationsbewegung für den oberen Teil der Gruppen zu erkennen ist. Wie an dreidimensionalen Modellen gezeigt werden kann, besitzt dieses Atom bezogen auf die Rotation der unteren Teilgruppe dieselben Auslenkungskoordinaten; der entsprechende Pfeil müßte jedoch um die Bewegung planar darzustellen auf den unteren Teil der Bilder bezogen anders eingezeichnet werden.

Abbildung 22 : M_2O_6-Schwingungsbilder (die Rassen A_{1g}, A_{2g} und E_g stellen gleichzeitig die Moden der Gruppe $M_2O_7O_{4/2}$ dar (s.Text))

Abbildung 23 : $MOO_{4/2}$-Schwingungen



Die Kombination der A_{2u}- und A_{1u}-Moden von $M_2OO_{4/2}$ mit denselben Rassen von M_2O_6 zu den Bildern des Gesamtsystems $M_2O_7O_{4/2}$ zeigt Abb. 24. Dabei ist zu beachten, daß die M-Atome aus beiden Teilgruppen identisch sind und bei entgegengesetzt eingezeichneten Pfeilen in der Ruhelage verbleiben.
Die Schwingungen der $M_2O_7O_{4/2}$-Einheit aus Abb. 22 (Rassen A_{1g}, A_{2g} und E_g) sowie aus Abb. 24 (Rassen A_{1u} und A_{2u}) werden in Tab. 13 nocheinmal zusammengestellt und charakterisiert, sowie mit denen von isolierten MO_6-Oktaedern (s. Abb. 1) verglichen. Im Falle von Überlagerungen ist angegeben, wie sich diese zusammensetzen.

Die Konstruktion der E_u-Moden von $M_2O_7O_{4/2}$ aus denen der M_2O_6- und $M_2OO_{4/2}$- Teilgruppen unterblieb, da sich hierfür eine große Anzahl an Überlagerungen ergibt. Die Ableitung dieser Schwingungen wie auch der anderen Rassen der $M_2O_7O_{4/2}$-Einheit vereinfacht sich, wenn diese aus zwei MO_6-Elementen

Abbildung 24 : Kombination der Schwingungen von M_2O_6 und $M_2OO_{4/2}$ zu denen der $M_2O_7O_{4/2}$-Gruppe (A_{1u}- und A_{2u}-Rassen)

der Symmetrie D_{3d} aufgebaut wird. Letztere können als aus jeweils zwei $M_{1/2}O_3$-Einheiten zusammengefügt gedacht werden (s. Abb. 25), d.h. aus zwei MO_3-Teilen abzüglich einem M-Atom, welches das Inversionszentrum besetzt. Ein Vergleich der irreduziblen Darstellungen von zwei MO_3-Gruppen in D_{3d} (s. Tab. 12) mit denjenigen eines nach D_{3d} korrelierten MO_6-Oktaedergerüsts (s. Tab. 12) zeigt die Übereinstimmung in den ungeraden Schwingungen sowie je eine überzählige A_{1g} und E_g in $\Gamma^{all}_{2MO_3}$: Werden zwei Atome im Inversionszentrum einer Gruppe vereinigt, so reduzieren sich die Schwingungen $\Gamma^{all}_{M_2} = A_{1g} + E_g + A_{1u} + E_u$ zu $\Gamma^{all}_{M} = A_{2u} + E_u$, den Translationen des nach dieser Operation dort sitzenden Atoms.

Abbildung 25 : Kombination zweier $M_{1/2}O_3$-Einheiten zu MO_6

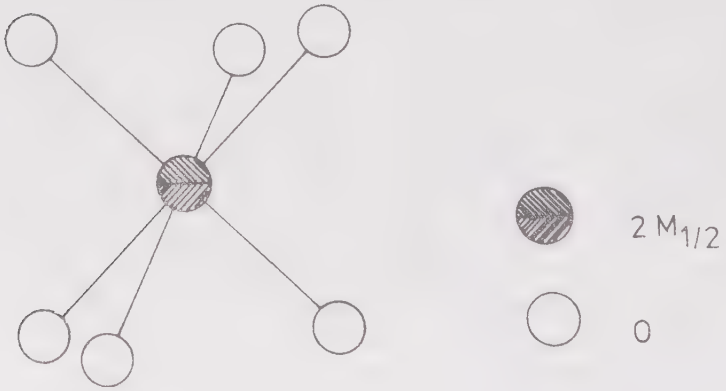


Tabelle 13 : Charakterisierung und Zuordnung der Schwingungsbilder von Abb. 22 (A_{1g}, A_{2g} und E_g) und von Abb. 24 (A_{1u} und A_{2u}) für eine $M_2O_7O_{4/2}$-Gruppe
(die Nummerierung der Rassen entspricht der in den Abbildungen verwendeten)

Rasse	Nr.	Charakter	Analogie zu den MO_6-Oktaeder-schwingungen (vgl. Abb. 1)
A_{1g}	(1)	Deformation	verhinderte Translation
	(2)	Valenz	ν_1
	(3)	Deformation	ν_5
A_{2g}		Deformation	verhinderte Rotation
E_g	(1)	Deformation	verhinderte Translation
	(2)	Valenz	ν_2
	(3)	Deformation	ν_5
	(4)	Deformation	Verhinderte Rotation
A_{1u}	(1)	Deformation	erhinderte Rotation
	(2)	Deformation	ν_6
A_{2u}	(1)	Translation (z)	Translation
	(2)	Deformation	ν_5
	(3)	Überlagerung; $A_{2u}(9)-A_{2u}(10)+A_{2u}(1)+A_{2u}(17)$	-
	(4)	Überlagerung; $A_{2u}(10)-A_{2u}(9)+A_{2u}(1)+A_{2u}(17)$	-
	(5)	Überlagerung; $A_{2u}(1)-A_{2u}(18)+2xA_{2u}(17)$	-

Fortsetzung Tabelle 13 :

Rasse	Nr.	Charakter	Analogie zu den MO_6-Oktaederschwingungen (vgl. Abb. 1)
A_{2u}	(6)	Überlagerung; $A_{2u}(1)+A_{2u}(18)$	-
	(7)	Überlagerung; $A_{2u}(9)+A_{2u}(10)+A_{2u}(1)-A_{2u}(17)$	-
	(8)	Überlagerung; $A_{2u}(9)+A_{2u}(10)+A_{2u}(17)-A_{2u}(1)$	-
	(9)	Valenz	ν_1
	(10)	Valenz	ν_3
	(11)	Überlagerung; $A_{2u}(9)+A_{2u}(10)-A_{2u}(18)+A_{2u}(17)$	-
	(12)	Überlagerung; $A_{2u}(9)+A_{2u}(10)+A_{2u}(18)-A_{2u}(17)$	-
	(13)	Überlagerung; $A_{2u}(1)+A_{2u}(18)$	-
	(14)	Überlagerung; $A_{2u}(18)-A_{2u}(1)+2xA_{2u}(17)$	-
	(15)	Überlagerung; $A_{2u}(9)-A_{2u}(10)+A_{2u}(17)+A_{2u}(18)$	-
	(16)	Überlagerung; $A_{2u}(10)-A_{2u}(9)+A_{2u}(18)-A_{2u}(17)$	-
	(17)	Deformation (identisch mit $A_{2u}(2)$	ν_5
	(18)	Deformation	ν_4

Das Korrelationsdiagramm in Tab. 14 trägt diesem Effekt Rechnung: Bei einer Spiegelung der MO_3-Gruppe (C_{3v}) in M als Inversionszentrum zur MO_6 (D_{3d}) -Einheit erhalten die MO_3-Translationen (A_1+E) keine symmetrischen Komponenten in MO_6 (D_{3d}); aus ihnen gehen dabei nur die Translationen der MO_6-Gruppe hervor (A_{2u}+E_u).

Die Schwingungsbilder des MO_6-Oktaeders (D_{3d}) können danach durch symmetrische (s) und asymmetrische (as) Kombination der MO_3-Moden erzeugt werden (s. Abb. 26). Dabei ist zu beachten, daß M im Zentrum des Polyeders aus $2M_{1/2}$ zusammengesetzt wurde - die daraus entspringenden Bewegungspfeile sind somit nur halb zu zählen. In Abb. 26 stellen $A_{1g}(1)$ sowie $E_g(1)$ die nach der obigen Argumentation erwarteten aus den Translationen von MO_3 herrührenden überzähligen Schwingungen dar; während $A_{1g}(1)$ dasselbe Bild wie $A_{1g}(3)$ aufweist [1], ist $E_g(1)$ keine Lösung.
Die Beziehung zwischen den Bewegungsbildern von Abb. 26 und den Frequenzen von MO_6-Oktaedern der Symmetrie O_h ist in Tab. 14 enthalten.

Wie in Abb. 27 dargestellt, können aus den Schwingungen der $MO_6(D_{3d})$-Gruppe unter Berücksichtigung der Äquivalenz der durch die Zellgrenzen halbierten Atome A und B (vgl. Abb. 20) die von $M_2O_7O_{4/2}$ konstruiert werden. Dabei sind MO_6-Moden jeweils symmetrisch (s) und asymmetrisch (as) zum Iversionszentrum zu kombinieren. Die Schwingungen $E_g(1)$ und $E_u(1)$ können ausgeschlossen werden, da sie aus einer bereits für die MO_6-Teilgruppe überzähligen Bewegung herrühren.

Daneben ergeben sich für die Rassen A_{1g} und E_g zwei ($A_{1g}(1)$ und $A_{1g}(2)$) bzw. drei ($E_g(2)$, $E_g(3)$ und $E_g(4)$) Bilder, in denen die M-Atome in ihren Ruhelagen verbleiben; sie stellen keine komplette Lösungen des Schwingungsproblems dar und sind in $A_{1g}(3)$ bzw. $A_{1g}(4)$ sowie im Falle der E_g-Moden in $E_g(6)$, $E_g(7)$ bzw. $E_g(8)$ enthalten.

---

[1] In die folgenden Betrachtungen geht wegen der Gleichheit der Schwingungsbilder nur noch $A_{1g}(1)$ ein.

Abbildung 26 : Kombination zweier $M_{1/2}O_3$-Einheiten (C_{3v}) zu MO_6(D_{3d})

$A_{1g}(MO_6/1)$

$A_1(MO_3/1)$ s

$A_{1g}(MO_6/2)$

$A_1(MO_3/2)$ s

$A_{1g}(MO_6/3)$

$A_1(MO_3/3)$ s

$A_{2g}(MO_6)$

$A_2(MO_3)$ s

$A_{2u}(MO_6/1)$

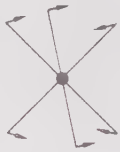
$A_1(MO_3/1)$ as

$A_{2u}(MO_6/2)$

$A_1(MO_3/2)$ as

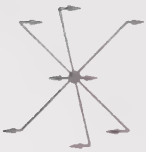
$A_{2u}(MO_6/3)$

$A_1(MO_3/3)$ as



$A_{1u}(MO_6)$

$A_2(MO_3)$ as

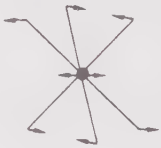


$E_g(MO_6/1)$

E $(MO_3/1)$ s

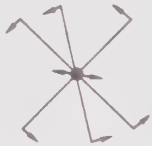
$E_g(MO_6/2)$

E $(MO_3/2)$ s



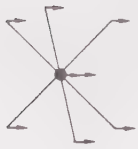
$E_g(MO_6/3)$

E $(MO_3/3)$ s



$E_g(MO_6/4)$

E $(MO_3/4)$ s

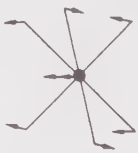


$E_u(MO_6/1)$

E $(MO_3/1)$ as

$E_u(MO_6/2)$

E $(MO_3/2)$ as



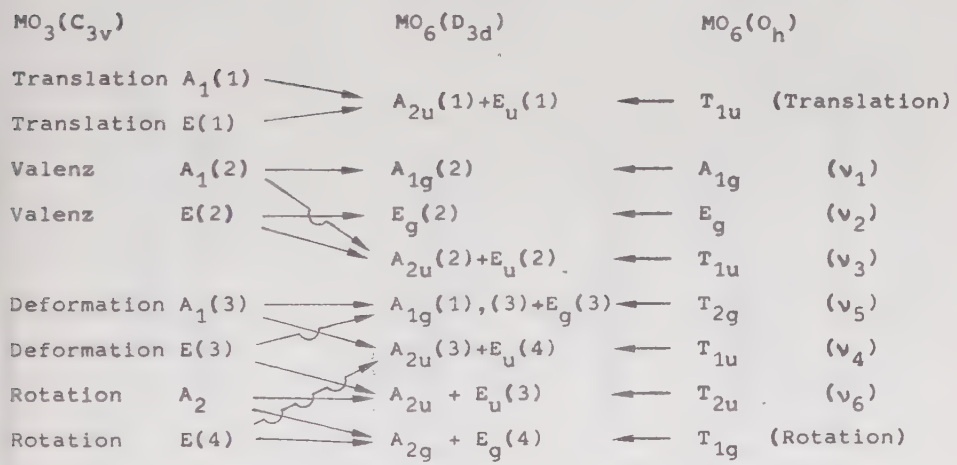
$E_u(MO_6/3)$

E $(MO_3/3)$ as

$E_u(MO_6/4)$

E $(MO_3/4)$ as

Tabelle 14 : Korrelationsdiagramm zur Darstellung der Schwingungen von MO_6-Gruppen (D_{3d}) aus MO_3(C_{3v}) sowie aus MO_6(O_h)
(s. Text; die Rassen sind entsprechend den Bildern in Abb. 21 (MO_3(C_{3v})) bzw. in Abb. 26 (MO_6(D_{3d})) nummeriert)



Im Falle der Rasse A_{2g} resultieren zwei identische Bewegungsbilder.
Die in Abb. 27 abgeleiteten zum Inversionszentrum asymmetrischen Moden A_{1u}, A_{2u} sowie E_u erweisen sich mit Ausnahme der überzähligen E_u(1) (s.o.) als kompletter Lösungssatz für die $M_2O_7O_{4/2}$-Schwingungen; im Gegensatz zu den in Abb. 24 gezeichneten A_{2u}-Rassen (vgl. dazu auch Tab. 13) werden dabei keine Überlagerungen beobachtet.
Eine Zusammenstellung der Rassen aus Abb. 27 findet sich in Tab. 15. Die dort vorgenommene Charakterisierung und der Vergleich mit den Schwingungen eines isolierten Oktaeders (s. Abb. 1) zeigt, daß die A_{1g}-, A_{2g}-, E_g, A_{1u}- sowie A_{2u}-Moden mit den in Tab. 13 enthaltenen übereinstimmen (die

Tabelle 15 : Charakterisierung und Zuordnung der Schwingungsbilder von Abb. 27 für eine $M_2O_7O_{4/2}$-Gruppe
(die Nummerierung der Rassen entspricht der in der Abbildung verwendeten)

Rasse	Nr.	Charakter	Analogie zu den MO_6-Oktaeder-schwingungen (vgl. Abb. 1)	Entsprechende Mode in Tab.13
A_{1g}	(1)	keine Lösung, in $A_{1g}(3)$ enthalten	-	-
	(2)	keine Lösung, in $A_{1g}(4)$ enthalten	-	-
	(3)	Deformation	verhinderte Translation	$A_{1g}(1)$
	(4)	Valenz	ν_1	$A_{1g}(2)$
	(5)	Deformation	ν_5	$A_{1g}(3)$
A_{2g}	(1)	Deformation	verhinderte Rotation	A_{2g}
	(2)	Deformation (identisch mit (1))	verhinderte Rotation	A_{2g}
E_g	(1)	keine Lösung (s.Text)	-	-
	(2)	keine Lösung, in $E_g(6)$ enthalten	-	-
	(3)	keine Lösung, in $E_g(7)$ enthalten	-	-
	(4)	keine Lösung, in $E_g(8)$ enthalten	-	-
	(5)	Deformation	verhinderte Translation	$E_g(1)$
	(6)	Valenz	ν_2	$E_g(2)$
	(7)	Deformation	ν_5	$E_g(3)$

Fortsetzung Tabelle 15 :

Rasse	Nr.	Charakter	Analogie zu den MO_6-Oktaederschwingungen (vgl. Abb. 1)	Entsprechende Mode in Tab.13
E_g	(8)	Deformation	verhinderte Rotation	$E_g(4)$
A_{1u}	(1)	Deformation	verhinderte Rotation	$A_{1u}(1)$
	(2)	Deformation	ν_6	$A_{1u}(2)$
A_{2u}	(1)	Deformation	ν_5	$A_{2u}(2)$, $A_{2u}(17)$
	(2)	Valenz	ν_1	$A_{2u}(9)$
	(3)	Translation (z)	Translation	$A_{2u}(1)$
	(4)	Valenz	ν_3	$A_{2u}(10)$
	(5)	Deformation	ν_4	$A_{2u}(18)$
E_u	(1)	keine Lösung (s.Text)	-	-
	(2)	Valenz	ν_2	-
	(3)	Deformation	ν_5	-
	(4)	Deformation	verhinderte Rotation	-
	(5)	Translation (x/y)	Translation	-
	(6)	Valenz	ν_3	-
	(7)	Deformation	ν_6	-
	(8)	Deformation	ν_4	-

Rassen E_u wurden dort nicht abgeleitet): Die Bewegungsbilder der zugehörigen Schwingungen sind jeweils identisch; zu ihrem besseren Auffinden in den Abb. 22 und 24 ist in Tab. 15 die Nummerierung der Tab. 13 mitangegeben. Damit führen beide beschriebenen Modelle zum Aufbau der $M_2O_7O_{4/2}$-Gruppe zum gleichen Ergebnis, das erlaubt, die Schwingungen dieser Einheit mit denen eines isolierten MO_6-Oktaeders in Beziehung zu setzen. Eine solche Korrelation ist in Tab. 16 durchgeführt. Die dort angegebene Nummerierung der $M_2O_7O_{4/2}$-Moden entspricht derjenigen von Abb. 27 und Tab. 15.

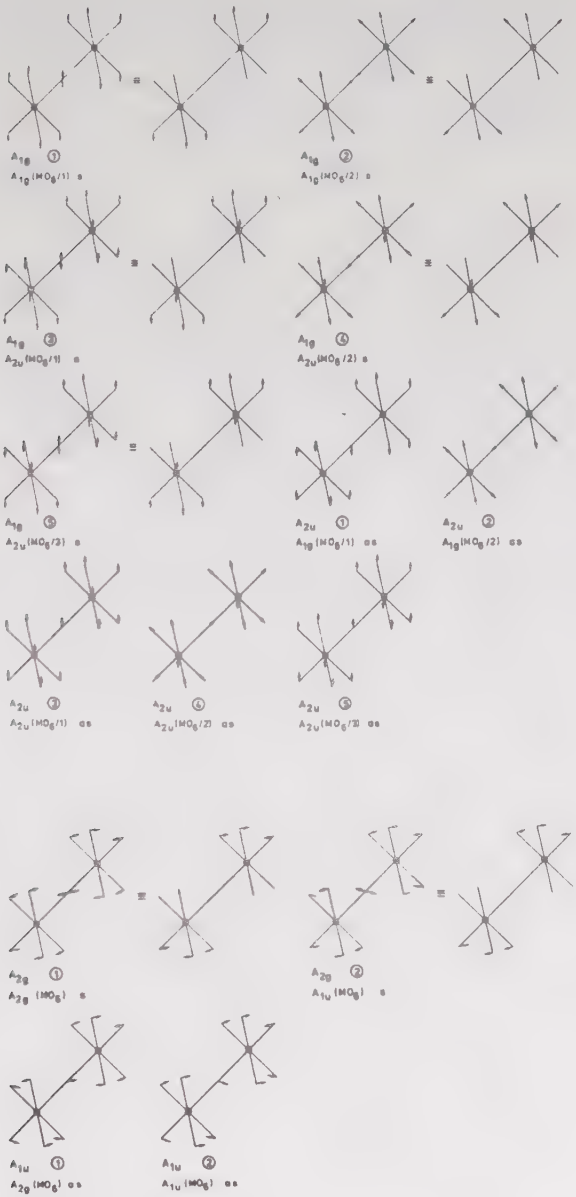
Tabelle 16 : Beziehung zwischen den Schwingungen von $M_2O_7O_{4/2}$-Einheiten (D_{3d}) und denen von isolierten MO_6-Oktaedern (O_h) (s. Text)

$MO_6(O_h)$			$M_2O_7O_{4/2}(D_{3d})$
ν_1	A_{1g}	⟶	$A_{1g}(4) + A_{2u}(2)$
ν_2	E_g	⟶	$E_g(6) + E_u(2)$
ν_5	T_{2g}	⟶	$A_{1g}(5)+E_g(7)+A_{2u}(1)+E_u(3)$
Rotation	T_{1g}	⟶	$A_{2g}(1)(2)+E_g(8)+A_{1u}(1)+E_u(4)$
ν_3	T_{1u}	⟶	$A_{2u}(4) + E_u(6)$
ν_4	T_{1u}	⟶	$A_{2u}(5) + E_u(8)$
ν_6	T_{2u}	⟶	$A_{1u}(2) + E_u(7)$
Translation	T_{1u}	⟶	$A_{1g}(3)+E_g(5)+A_{2u}^{1)}(3)+E_u^{1)}(5)$

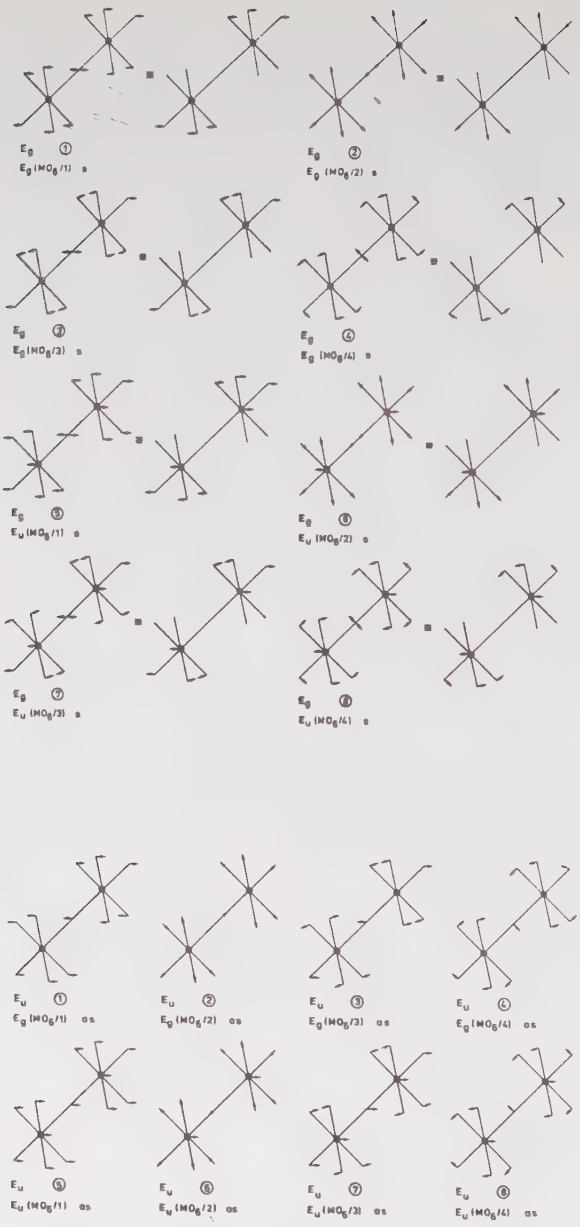
---

1) die aus der Translation hervorgehenden $A_{2u} + E_u$ bilden im Gitter den akustischen Zweig

Abbildung 27 : Kombination von MO_6-Schwingungen zu den Moden von $M_2O_7O_{4/2}$



Fortsetzung Abbildung 27 :



2.3. Diffuse Reflexionsspektren

In den diffusen Reflexionsspektren der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Sauerstoffperowskite ist stets der charge transfer (CT), d.h. Elektronenübergänge vom Sauerstoff zum hochgeladenen M-Ion zu erkennen; Verbindungen,die Übergangsmetallkationen oder Seltene Erden mit unvollständig besetztem 3d- bzw. 4f-Niveau enthalten, zeigen daneben $3d^n \rightarrow 3d^{n'}$- bzw. $4f^n \rightarrow 4f^{n'}$-Übergänge.

2.3.1. Der Charge Transfer

CT-Übergänge besitzen in der Regel hohe Intensität, sodaß es sich in der Mehrzahl um erlaubte Elektronenübergänge handeln muß. Im Gegensatz zu den meisten d → d- und f → f-Übergängen sind höhere Anregungsenergien erforderlich (20 000 - 50 000 cm^{-1}); daher sind die Absorptionen häufig erst im UV anzutreffen.

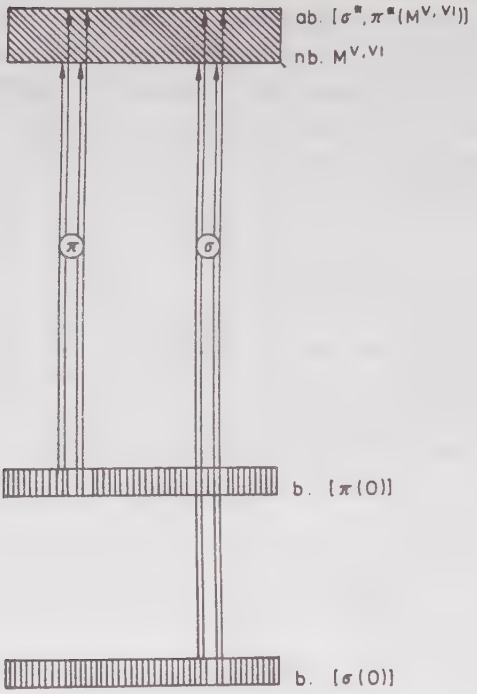
Innerhalb des CT-Bereichs können zwei Gruppen verschiedener Intensität und Energie unterschieden werden, die eine Unterteilung in

1) intensive, energiereiche σ-Übergänge und

2) energieärmere π-Übergänge von geringerer Intensität

erlauben [30,31]. Abb. 28 zeigt ein einfaches M-O-Diagramm für CT-Übergänge $O \rightarrow M^{V \text{ bzw. } VI}$. Danach sind Elektronenübergänge aus bindenden (b) in antibindende (ab) MO und/oder - wenn vorhanden - in nichtbindende (nb) Orbitale des Metallions möglich. Die bindenden MO's vom Typ σ (O) und π (O) resultieren aus einer Linearkombination von Hybridorbitalen (Symmetrie O_h) des Sauerstoffs mit den zur σ- und π-Bindung befähigten Orbitalen des Metallions [32].

Abbildung 28 : Einfaches MO-Diagramm für charge transfer-Übergänge O → M^{V} bzw. VI



2.3.2. d → d – Übergänge

Elektronenübergänge innerhalb des d-Niveaus der Übergangsmetallkationen unterliegen einem Paritäts- und Spinverbot. Im Ligandenfeld werden diese Auswahlregeln jedoch aufgeweicht und es ist mit dem Auftreten von d → d – Übergängen nennenswerter Intensität zu rechnen, aus deren Lage Informationen über die Umgebung des d^{n}-konfigurierten Kations B im Gitter zu erhalten sind. Ein Maß für die Stärke des Ligandenfeldes (in den vorliegenden Verbindungen annähernd oktaedrische Sauerstoffumgebung von B) stellt der Ligandenfeldparameter 10 Dq dar, dessen Wert in erster Näherung ebenso

wie die Größe der Racah-Parameter B und C, in denen die interelektronische Wechselwirkungsenergie enthalten ist, aus den Energien der Elektronenübergänge bestimmt werden kann.

Für die vorliegende Arbeit sind die Termsysteme der 3d-Kationen $Co^{2+}(d^7)$, $Ni^{2+}(d^8)$ sowie $Cu^{2+}(d^9)$ von Interesse. Da die Spektren der $Mn^{2+}(d^5)$-haltigen Perowskite in keinem Fall ausgewertet werden konnten (s. unter 4.5. und 4.6.), wird auf deren Besprechung verzichtet.

Abb. 29 zeigt das TANABE-SUGANO-Diagramm für $Co^{2+}(d^7$; Grundterm der high-spin-Konfiguration: $^4T_{1g}$) in einem oktaedrischen Ligandenfeld ([33], S.112). Nach [34] ist letzteres in oxidischen Verbindungen stets schwach, damit sind Elektronenübergänge in der Abfolge

$^4T_{2g} \leftarrow {}^4T_{1g}$; ν_1 (Energiedifferenz ~ 8 D_q)

$^4A_{2g} \leftarrow {}^4T_{1g}$; ν_2 (Energiedifferenz ~ 18 Dq)

$^4T_{1g}(P) \leftarrow {}^4T_{1g}$; ν_3 (Energiedifferenz ~ 6 Dq + 15 B)

zu erwarten (vgl. Abb. 29). Die angegebenen Energiewerte dieser Übergänge stellen eine Näherung für das Vorliegen eines schwachen Feldes dar (12 Dq < 15 B) ([33], S.112); dabei sollte der Quotient ν_2/ν_1 ungefähr 2,0 - 2,1 betragen. Daneben können bei Aufhebung des Spinverbots noch Übergänge zu Dublett-Termen stattfinden z.B. $^2T_{1g}(G) \leftarrow {}^4T_{1g}$ (vgl. Abb. 29).

Das Termsystem von $Ni^{2+}(d^8)$ im oktaedrischen Ligandenfeld ist in Abb. 30 dargestellt (Dq/B ~ 0,9 ; nach [33], S.113, [35]); die Energieniveaus stehen in erster Näherung mit den Parametern Dq, B und C in Beziehung (s. Abb. 30), diese können danach aus den Energien der beobachteten Absorptionen berechnet werden. Eine zusätzliche Aufspaltung der Terme wird bei Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung als weitere Störung erhalten [35].

Abbildung 29 : TANABE-SUGANO-Diagramm für $Co^{2+}(d^7)$ in einem oktaedrischen Ligandenfeld (C = 4,633 B)

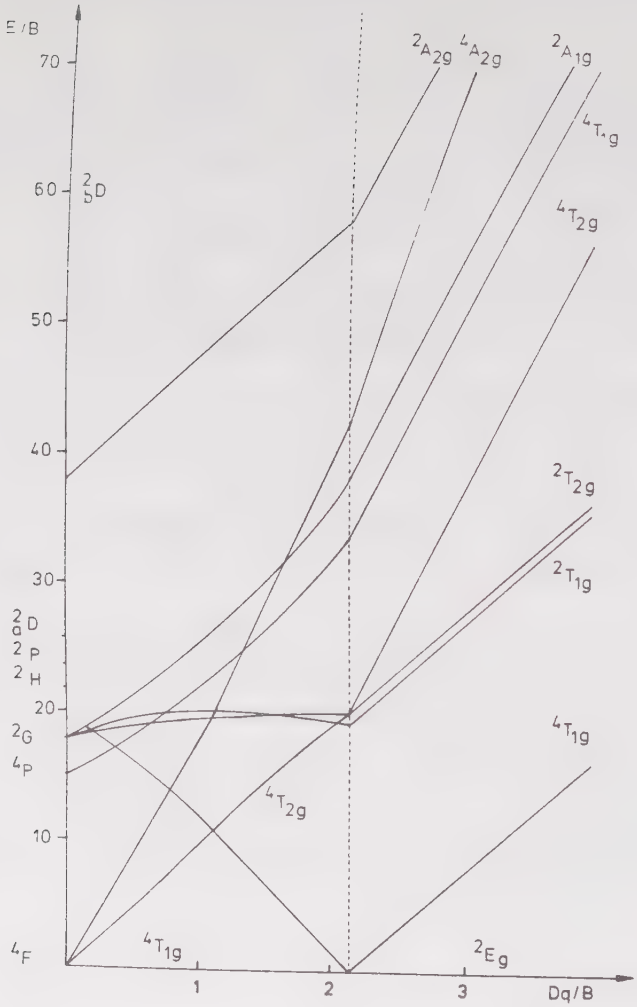
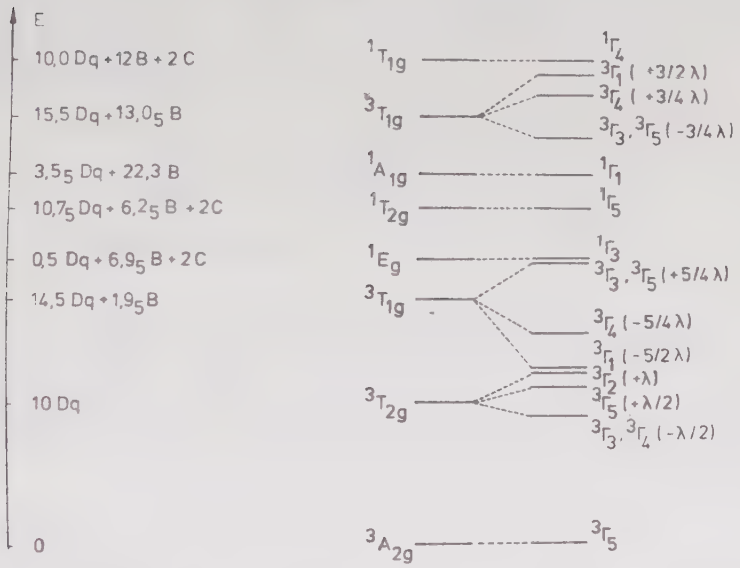


Abbildung 30 : Termsystem von $Ni^{2+}(d^8)$ in einem oktaedrischen Ligandenfeld (Dq/B ~ 0,9) unter Einbeziehung der Spin-Bahn-Kopplung
(für den Term $^1A_{1g}$ wurde ein C/B-Wert von 4,2 zugrundegelegt)



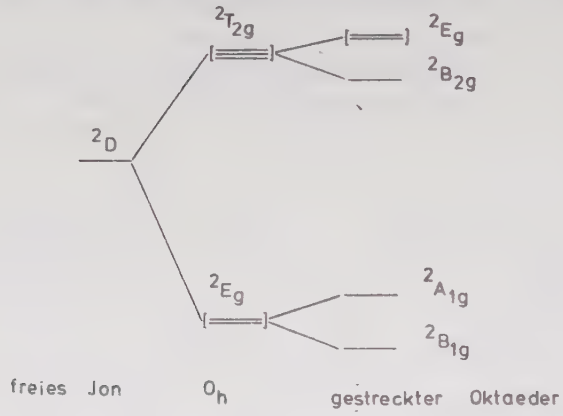
Nach dem Jahn-Teller-Theorem ist in d^9-Ionen (z.B. bei Cu^{2+}) ein zweifach entarteter Grundzustand nicht stabil; die Terme spalten vielmehr auf, was einen Energiegewinn und eine geometrische Verzerrung des Systems zur Folge hat. Das Termdiagramm für $Cu^{2+}(d^9)$ ist in Abb. 31 für den Fall eines gestreckten Oktaeders dargestellt. Danach sind anstelle eines Elektronenübergangs ($^2T_{2g} \leftarrow {}^2E_g$) deren drei zu erwarten:

$$^2A_{1g} \longleftarrow {}^2B_{1g} \qquad \nu_1$$

$$^2B_{2g} \longleftarrow {}^2B_{1g} \qquad \nu_2$$

$$^2E_g \longleftarrow {}^2B_{1g} \qquad \nu_3$$

Abbildung 31 : Termdiagramm für $Cu^{2+}(d^9)$



Wie aus Abb. 31 zu entnehmen ist, steht die Energie der ν_1 mit dem Ausmaß der Jahn-Teller-Verzerrung in Beziehung; nach $(2/3\ \nu_3 + 1/3\ \nu_2 - 1/2\ \nu_1)$ [36] kann aus den spektroskopischen Daten in erster Näherung der 10 Dq-Wert für einen hypothetischen regulären CuO_6-Oktaeder bestimmt werden.

In Perowskiten mit Edelmetallkationen auf den M-Positionen (M = Ru, Ir, Os) wird bis in das nahe IR totale Absorption beobachtet. Diskrete Übergänge innerhalb des jeweiligen unvollständig besetzten d-Niveaus finden daher nicht statt.

2.3.3. $4f^n \rightarrow 4f^{n'}$ und $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}d^1$ - Übergänge

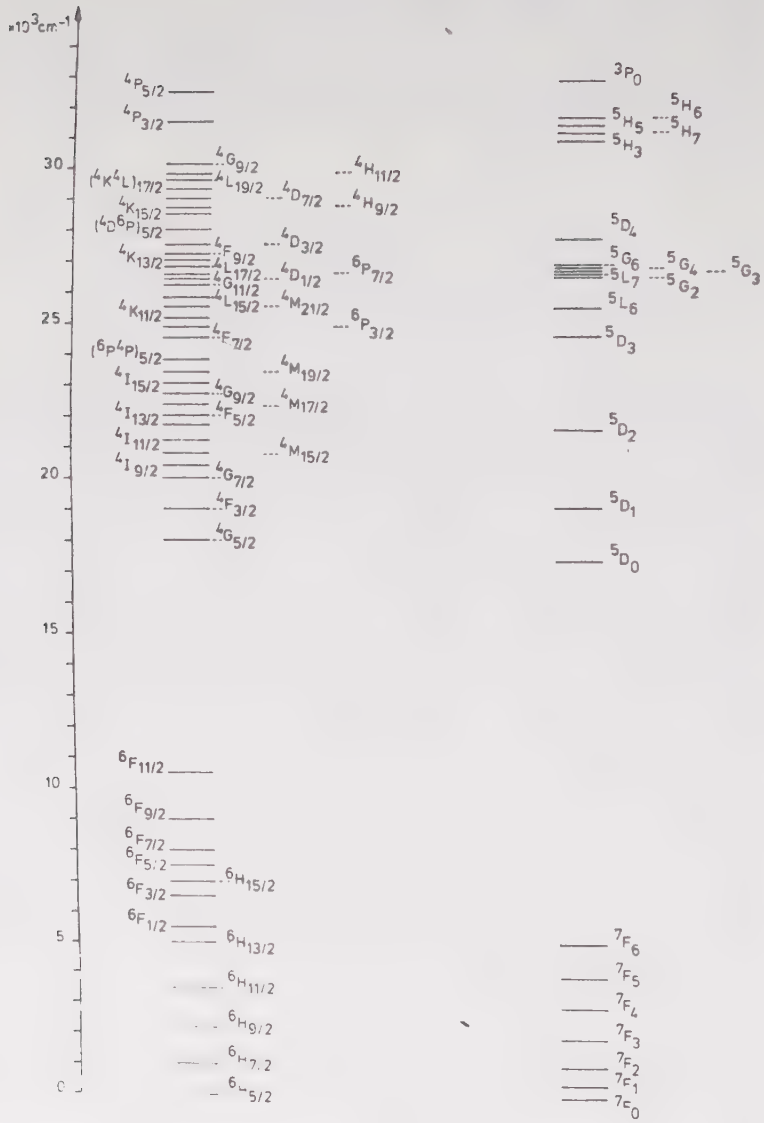
Für 4f → 4f-Übergänge ist das Übergangsverbot stärker wirksam als für solche innerhalb des 3d-Niveaus. Erstere sind daher in der Regel weniger intensiv. Wegen der geringeren räumlichen Ausdehnung der 4f-Orbitale sind Ligandenfeldeffekte auf die Termaufspaltung von nur schwachem Einfluß, während das Übergangsverbot bei Symmetrieerniedrigung aufweicht. Ein Intensitätszuwachs ist daher mit der Abnahme

der Punktsymmetrie in Beziehung zu setzen.

Die Termlagen für Sm^{3+} und Eu^{3+} mit einer f^5 -(Grundterm $^6H_{5/2}$) bzw. f^6 (Grundterm ^7F_o)-Konfiguration zeigt das Energiediagramm in Abb. 32 [37-39].

Daneben können $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}d^1$-Übergänge auftreten, die Laporte erlaubt ($\Delta l = \pm 1$) und damit in der Regel hohe Intensität besitzen. Sie erscheinen wie die CT-Übergänge erst bei hohen Anregungsenergien im UV.

Abbildung 32 : Termschemata für Sm^{3+}(links) und Eu^{3+}(rechts)



3. Eine neue Systematik zur Klassifizierung von Festkörpern

Kombinatorische Methoden erlauben die erfolgreiche Behandlung einer Reihe chemischer Fragestellungen (s. z.B. unter [40 , 41] ; ihre Anwendung auf anorganische Festkörper der allgemeinen Zusammensetzung M_nX_1 erlaubte die Ableitung eines in der Literatur bisher nicht enthaltenen Formelsatzes mit dem u.a. die Anzahl der theoretisch möglichen Verteilungen (=Partitionen) der Gesamtladung m eines gegebenen Anionengerüsts auf die n Kationenplätze des Gitters berechnet werden kann.

Die Anzahl der Partitionen mit Wiederholung der Elemente 1, 2,... ∞, der Summe m und zur Klasse n läßt sich nach

$$\overline{(m)}^{n}_{1\ldots\infty} = \sum_{x_i} E(\tfrac{1}{2})(m - n + 2 - 3x_1 - 4x_2 - \ldots - nx_{n-2}) \qquad (3\text{-}1)$$

berechnen [42,43]. Jedes x_i läuft von 0,1 ... bis $E(\frac{m-n+2}{i+2})$; E(Y) ist gleich der größten ganzen Zahl, die in der positiven Größe Y enthalten ist (z.B. $E(\frac{11}{2}) = E(5{,}5) = 5$), für negative Y erhält E(Y) den Wert Null. Als Beispiel soll $\overline{(12)}^{3}_{1\ldots\infty}$ berechnet werden:

$$\overline{(12)}^{3}_{1\ldots\infty} = \sum_{x_1} E(\tfrac{1}{2})(12 - 3 + 2 - 3x_1) \quad ; \quad x_1=0,\ 1,\ 2,\ 3 \qquad (3\text{-}2)$$

(Für die obere Grenze von i ergibt sich aus (3-1) mit $nx_{n-2} = 3x_{3-2} = 3x_1$, sowie für die von x_1 mit $E(\frac{m-n+2}{i+2}) = E(\frac{11}{3}) = 3$).

Aus (3-2) folgt durch Einsetzen von x_1:

$$\overline{(12)}^{3}_{1\ldots\infty} = E(\tfrac{11}{2}) + E(\tfrac{8}{2}) + E(\tfrac{5}{2}) + E(\tfrac{2}{2}) \qquad (3\text{-}3)$$
$$= \quad 5 \quad + \quad 4 \quad + \quad 2 \quad + \quad 1 \quad = 12$$

Die Form der Partitionen, die zu den Summanden von (3-3) gehören kann mittels einer Rekursionsformel [43] aufgeklärt werden:

$$\left\lceil (m)^{n}_{1\ldots\infty} = \left\lceil (m-1)^{n-1}_{1\ldots\infty} + \left\lceil (m-n-1)^{n-1}_{1\ldots\infty} + \left\lceil (m-2n-1)^{n-1}_{1\ldots\infty} + \ldots \right. \right. \right. \quad (3\text{-}4$$

Die Glieder von (3-4) stellen Partitionen von um eins erniedrigter Klasse und um 1, n-1, 2n-1,... verringerter Gesamtsumme dar; erhält letztere einen negativen Wert, so erfolgt Abbruch der Reihe. $\left\lceil (12)^{3}_{1\ldots\infty}\right.$ läßt sich damit wie folgt ausdrücken:

$$\left\lceil (12)^{3}_{1\ldots\infty} = \left\lceil (12-1)^{2}_{1\ldots\infty} + \left\lceil (12-3-1)^{2}_{1\ldots\infty} + \left\lceil (12-2\times3-1)^{2}_{1\ldots\infty} \right.\right.\right.$$

$$+ \left\lceil (12-3\times3-1)^{2}_{1\ldots\infty} \right.$$

$$= \left\lceil (11)^{2}_{1\ldots\infty} + \left\lceil (8)^{2}_{1\ldots\infty} + \left\lceil (5)^{2}_{1\ldots\infty} + \left\lceil (2)^{2}_{1\ldots\infty} \right.\right.\right.\right. \quad (3\text{-}5)$$

Nochmalige Anwendung der Rekursionsformel (3-4) auf die Summanden von (3-5) ergibt:

$$\left\lceil (11)^{2}_{1\ldots\infty} = \left\lceil (11-1)^{1}_{1\ldots\infty} + \left\lceil (11-2-1)^{1}_{1\ldots\infty} + \left\lceil (11-2\times2-1)^{1}_{1\ldots\infty} \right.\right.\right.$$

$$+ \left\lceil (11-3\times2-1)^{1}_{1\ldots\infty} + \left\lceil (11-4\times2-1)^{1}_{1\ldots\infty} \right.\right.$$

$$= \left\lceil (10)^{1}_{1\ldots\infty} + \left\lceil (8)^{1}_{1\ldots\infty} + \left\lceil (6)^{1}_{1\ldots\infty} + \left\lceil (4)^{1}_{1\ldots\infty} \right.\right.\right.\right.$$

$$+ \left\lceil (2)^{1}_{1\ldots\infty} \right.$$

$$\left\lceil (8)^{2}_{1\ldots\infty} = \left\lceil (8-1)^{1}_{1\ldots\infty} + \left\lceil (8-2-1)^{1}_{1\ldots\infty} + \left\lceil (8-2\times2-1)^{1}_{1\ldots\infty} \right.\right.\right. \quad (3\text{-}6)$$

$$+ \left\lceil (8-3\times2-1)^{1}_{1\ldots\infty} \right.$$

$$= \left\lceil (7)^{1}_{1\ldots\infty} + \left\lceil (5)^{1}_{1\ldots\infty} + \left\lceil (3)^{1}_{1\ldots\infty} + \left\lceil (1)^{1}_{1\ldots\infty} \right.\right.\right.\right.$$

$$\left\lceil (5)^{2}_{1\ldots\infty} = \left\lceil (5-1)^{1}_{1\ldots\infty} + \left\lceil (5-2-1)^{1}_{1\ldots\infty} \right.\right.$$

$$= \left\lceil (4)^{1}_{1\ldots\infty} + \left\lceil (2)^{1}_{1\ldots\infty} \right.\right.$$

$$\lceil (2)^{2}_{1\ldots\infty} = \lceil (2-1)^{1}_{1\ldots\infty}$$
$$= \lceil (1)^{1}_{1\ldots\infty}$$

Andererseits sind die vier $\lceil (m)^{2}_{1\ldots\infty}$ der Gleichung (3-5) aus (3-1) zu berechnen:

$$\lceil (11)^{2}_{1\ldots\infty} = E(\tfrac{1}{2})(11 - 2 + 2) = E(\tfrac{11}{2}) = 5$$

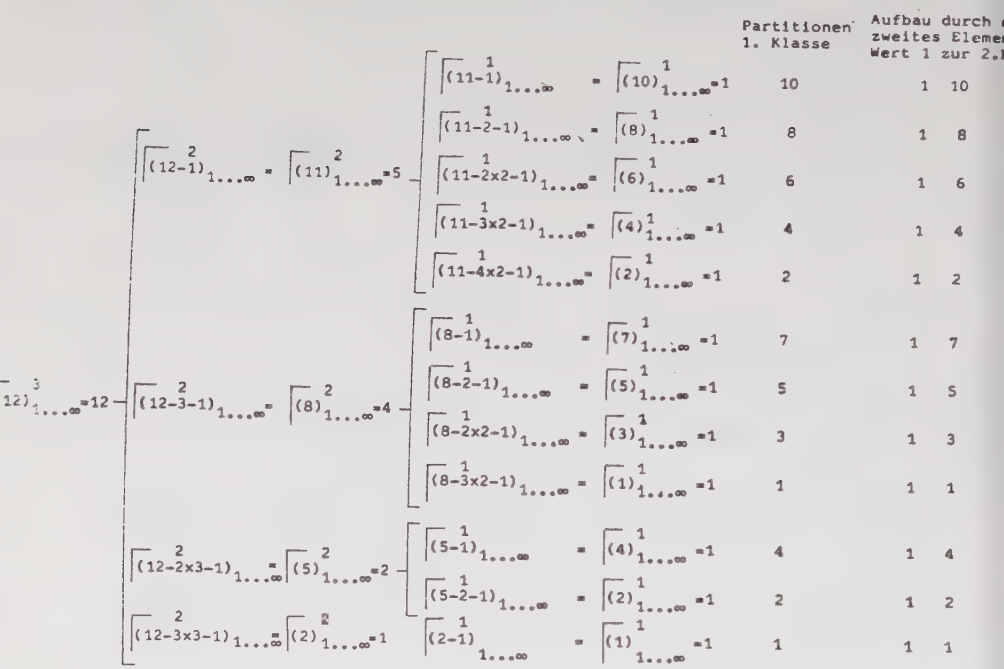
$$\lceil (8)^{2}_{1\ldots\infty} = E(\tfrac{8}{2}) = 4 \qquad (3\text{-}7)$$

$$\lceil (5)^{2}_{1\ldots\infty} = E(\tfrac{5}{2}) = 2$$

$$\lceil (2)^{2}_{1\ldots\infty} = E(\tfrac{2}{2}) = 1$$

Ein Vergleich von (3-7) mit den Summanden (3-3) und (3-5) zeigt deren Äquivalenz. Daher ist es möglich, die 12 Partitionen der Summe 12 und zur Klasse drei aus denen zur Klasse zwei mit den Summen 11, 8, 5 bzw. 2 systematisch zu erzeugen; sowie diese aus ihren zur Klasse eins reduzierten Gliedern zu bilden (vgl. Gleichung (3-6)), deren einzig mögliche Partition ihre Summe darstellt. Tab. 17 zeigt den Aufbau der Zerlegungen erster Klasse zu solchen der Klasse drei durch Umkehrung der Reduktionen (3-5) und (3-6): Aus jeder Partition erster Klasse wird durch Hinzufügen eines zweiten Elements mit dem Wert eins eine solche zur zweiten Klasse (vgl. Gleichung (3-6) : In jedem Glied wurde von der Summe der Betrag 1 abgezogen). Durch anschließende Addition von 0, 2, 4, 6, 8 (vgl. Gleichung (3-6) (außer der schon berücksichtigten Eins wurde bei allen ersten Gliedern die Summe um Null, bei allen zweiten um zwei, bei allen dritten um vier, alle vierten um sechs bzw. dem 5. Glied um acht erniedrigt) ≙ 0, 1, 2, 3, 4 zu jedem Element der Zweierpartitionen entstehen die geforderten Zerteilungen zweiter Klasse, aus denen sich durch ein entsprechendes Verfahren diejenigen zur dritten Klasse ergeben.

Tabelle 17 : Systematische Erzeugung der zwölf Partitionen dritter Klasse mit Summe zwölf aus denen e
Klasse durch Umkehrung der Reduktion (s. Text)



Addition von 0,2,4,6 bzw. 8 (≙0,1,2,3 bzw. 4 pro Element) ➡Partitionen zweiter Klasse			Aufbau durch ein drittes Element mit Wert 1 zur 3.Klasse			Addition von 0,3,6 bzw. 9 (≙0,1,2 bzw. 3 pro Element) ➡Partitionen dritter Klasse			
1	10	(1+10=11)	1	1	10	1	1	10	(1+1+10=12)
2	9	(2+9 =11)	1	2	9	1	2	9	(1+2+9 =12)
3	8	(3+8 =11)	1	3	8	1	3	8	(1+3+8 =12)
4	7	(4+7 =11)	1	4	7	1	4	7	(1+4+7 =12)
5	6	(5+6 =11)	1	5	6	1	5	6	(1+5+6 =12)
1	7	(1+7 = 8)	1	1	7	2	2	8	(2+2+8 =12)
2	6	(2+6 = 8)	1	2	6	2	3	7	(2+3+7 =12)
3	5	(3+5 = 8)	1	3	5	2	4	6	(2+4+6 =12)
4	4	(4+4 = 8)	1	4	4	2	5	5	(2+5+5 =12)
1	4	(1+4 = 5)	1	1	4	3	3	6	(3+3+6 =12)
2	3	(2+3 = 5)	1	2	3	3	4	5	(3+4+5 =12)
1	1	(1+1 = 2)	1	1	1	4	4	4	(4+4+4 =12)

Durch diese Betrachtung kann die Herkunft jeder einzelnen Partition angegeben und bei Beschränkung derer Elemente auf ein bestimmtes Zahlenintervall (z.B. 1, 2, ... 7) gezielt solche Zerteilungen abgezogen werden, die dieser Bedingung nicht gehorchen. Dies soll am Beispiel des obengenannten Zahlenintervalls (1... 7) gezeigt werden: Von den zwölf Partitionen mit der Summe zwölf zur Klasse drei aus den Elementen 1 ... ∞ (vgl. Tab. 17,letzte Spalte) entfallen vier (drei aus dem Teil der $\left|\overline{(11)}^{2}_{1\ldots\infty}\right.$ (1 1 10, 1 2 9 sowie 1 3 8) und eine aus dem der $\left|\overline{(8)}^{2}_{1\ldots\infty}\right.$ (2 2 8):

$$\left|\overline{(12)}^{3}_{1\ldots7}\right. = \left|\overline{(12)}^{3}_{1\ldots\infty}\right. - 4 = \left|\overline{(11)}^{2}_{1\ldots\infty}\right. - 3 + \left|\overline{(8)}^{2}_{1\ldots\infty}\right. - 1 + \left|\overline{(5)}^{2}_{1\ldots\infty}\right. - \left|\overline{(2)}^{2}_{1\ldots\infty}\right.$$

Einbeziehen von Summe (m = 12), Klasse (n = 3) sowie der oberen Grenze der die Partitionen aufbauenden Elemente (k = 7) in die Subtrahenden der letzten Gleichung zeigt deren Systematik:

$$-3 = -(12-3+2-8-0) = -(m-n+2-k-1-0)$$

$$-1 = -(12-3+2-8-2) = -(m-n+2-k-1-2)$$

Durch die Einführung einer Laufvariablen ($x_1' = 0, 1$) lassen sich beide Gleichungen zusammenfassen:

$$(-3) + (-1) = -\sum_{x_1'} (m-n+2-k-1-2x_1') \quad ; \quad x_1' = 0, 1$$

Mit diesem Korrekturglied ist aus $\left|\overline{(12)}^{3}_{1\ldots\infty}\right.$ das geforderte $\left|\overline{(12)}^{3}_{1\ldots7}\right.$ zu erhalten:

$$\left|\overline{(12)}^{3}_{1\ldots7}\right. = \left|\overline{(12)}^{3}_{1\ldots\infty}\right. - \sum_{x_1'} (m-n+2-k-1-2x_1') \qquad x_1' = 0, 1$$

$$= \sum_{x_1} E(\tfrac{1}{2})(m-n+2-3x_1) - \sum_{x_1'} (m-n+2-k-1-2x_1')$$

mit $x_1 = 0, 1, 2, 3$ und $x_1' = 0, 1$

wobei für x_1' die obere Grenze durch $E(\frac{m-n+2-k-1)}{i+1})$ beschrieben werden kann.
Verallgemeinerungen auf Fälle höherer Klassen, der allgemeinen Summe m, sowie auf eine beliebige Grenze k für die gewünschten Elemente liefert (vgl. Gleichung (3-1)):

$$\lceil\overline{(m)}^{n}_{1\ldots k} = \sum_{x_i} E(\tfrac{1}{2})(m-n+2-3x_1-4x_2-\ldots-nx_{n-2}) - \sum_{x_i'} E(m-n+2-k-1-2x_1'-3x_2'-\ldots-(n-1)x_{n-2}') \qquad (3\text{-}8)$$

Durch die Einführung von E in den zweiten Summanden werden negative Lösungen dieses Gleichungsteils ausgeschlossen; damit ist es auch nicht mehr erforderlich, für x_i bzw. x_i' obere Grenzen anzugeben, die lediglich dasselbe bewirken. Somit lassen sich beide Teile der Gleichung (3-8) unter einer Summe zusammenfassen:

$$\lceil\overline{(m)}^{n}_{1\ldots k} = \sum_{x_i} [E(\tfrac{1}{2})(m-n+2-3x_1-4x_2-\ldots-nx_{n-2}) - E(m-n+2-k-1-2x_1-3x_2-\ldots-(n-1)x_{n-2})] \qquad (3\text{-}9)$$

Tab. 18 zeigt als Beispiel die Berechnung von $\lceil\overline{(16)}^{4}_{1\ldots 7}$; daneben sind dort die 18 möglichen Partitionen dieses Falls aufgelistet

Die Erweiterung von (3-9) auf andere Intervalle ist mittels einer Rekursionsformel möglich, deren Ableitung sich am Beispiel von $\lceil\overline{(12)}^{3}_{0\ldots 7}$ veranschaulichen läßt: Eine Berechnung der Partitionen zu Klasse drei aus den Elementen 1 bis 8 zur Summe (12+3) liefert die Anzahl der Partitionen zur Klasse drei aus den Elementen 0 bis 7 und der Summe 12, wenn jedes Element in jeder Verteilung um den Wert 1 vermindert wird (s. Tab. 19):

$\lceil\overline{(12)}^{3}_{0\ldots 7} = \lceil\overline{(12+3)}^{3}_{1\ldots 8}$; dies bedeutet verallgemeinert:

$$\lceil\overline{(m)}^{2}_{0\ldots k} = \lceil\overline{(m+n)}^{n}_{1\ldots(k+1)} \qquad (3\text{-}10)$$

Tabelle 18 : Lösungsweg zur Berechnung von $\left\lceil (m)^{n}_{1\ldots k}\right.$ am Beispiel von

$$\left\lceil (16)^{4}_{1\ldots 7}\right. = \sum_{x_1 x_2} \left[E\left(\tfrac{1}{2}\right)(16-4+2-3x_1-4x_2) - E(16-4+2-7-1-2x_1-3x_2)\right]$$

$x_1=0,\ x_2=0 \rightarrow E(1/2)(14) - E(6) = 7-6 = 1$

$x_1=1,\ x_2=0 \rightarrow E(1/2)(14-3) - E(4) = 5-4 = 1$

$x_1=2,\ x_2=0 \rightarrow E(1/2)(14-6) - E(2) = 4-2 = 2$

$x_1=3,\ x_2=0 \rightarrow E(1/2)(14-9) - E(0) = 2-0 = 2$

$x_1=4,\ x_2=0 \rightarrow E(1/2)(14-12) - E(-2) = 1-0 = 1$

$x_1=0,\ x_2=1 \rightarrow E(1/2)(14-4) - E(3) = 5-3 = 2$

$x_1=0,\ x_2=2 \rightarrow E(1/2)(14-8) - E(0) = 3-0 = 3$

$x_1=0,\ x_2=3 \rightarrow E(1/2)(14-12) - E(-3) = 1-0 = 1$

$x_1=1,\ x_2=1 \rightarrow E(1/2)(14-7) - E(1) = 3-1 = 2$

$x_1=1,\ x_2=2 \rightarrow E(1/2)(14-11) - E(-2) = 1-0 = 1$

$x_1=1,\ x_2=3 \rightarrow E(1/2)(14-15) - E(-5) = 0-0 = 0$

$x_1=2,\ x_2=1 \rightarrow E(1/2)(14-10) - E(-1) = 2-0 = 2$

$x_1=3,\ x_2=1 \rightarrow E(1/2)(14-13) - E(-3) = 0-0 = 0$

---

insgesamt 18 Partitionen:

7711 7621 7531 7522 7441 7432 7333
6631 6622 6541 6532 6442 6433
5551 5542 5533 5443
4444

Tabelle 19 : Zur Herleitung der Rekursionsformel (3-11)

$\lceil\overline{(12+3)}^{3}_{1\ldots8}=10$	$\lceil\overline{(12)}^{3}_{0\ldots7}=10$	$\lceil\overline{(9)}^{3}_{1\ldots6}=6$	$\lceil\overline{(12)}^{3}_{2\ldots7}=6$
861	750	621	732
852	741	531	642
843	732	522	633
771	660	441	552
762	651	432	543
753	642	333	444
744	633		
663	552		
654	543		
555	444		

Für die Berechnung der Anzahl von Partitionen, deren kleinste Elemente > 1 sind kann Gleichung (3-10) ebenso zur Anwendung kommen (Umkehrschluß). Danach ist z.B.(s.Tab.19)

$$\lceil\overline{(12)}^{3}_{2\ldots7} = \lceil\overline{(12-3)}^{3}_{1\ldots6} = \lceil\overline{(9)}^{3}_{1\ldots6}$$

damit kann (3-10) weiter verallgemeinert werden:

$$\lceil\overline{(m)}^{n}_{i\ldots k} = \lceil\overline{(m-(i-1)n)}^{n}_{1\ldots(k-(i-1))} \qquad (3\text{-}11)$$

In Tab. 20 ist eine Reihe von Ergebnissen $\lceil\overline{(m)}^{n}_{i\ldots k}$ zusammengestellt. Sowohl die Berechnung der Anzahl als auch das Anschreiben der einzelnen Partitionen erfordern einen relativ großen Zeitaufwand insbesondere wenn höhere Summen diskutiert werden, doch ist (3-9) verhältnismäßig leicht programmierbar. Zwar konnte im Verlauf der Arbeit auf ähnliche Weise eine Formel zur Variationsrechnung erhalten werden, da diese jedoch bereits in der Literatur [43]

Tabelle 20 : Ergebnisse der Berechnungen von $\lceil (m)^{n}_{i\ldots k}$

identisch z.B. mit

$\lceil (4)^{1}_{1\ldots7} = 1$

$\lceil (8)^{2}_{1\ldots7} = 4$	$\lceil (6)^{2}_{0\ldots6}$	$\lceil (10)^{2}_{2\ldots8}$	$\lceil (12)^{2}_{3\ldots9}$ etc.
$\lceil (9)^{3}_{1\ldots6} = 6$	$\lceil (6)^{3}_{0\ldots5}$	$\lceil (12)^{3}_{2\ldots7}$	$\lceil (15)^{3}_{3\ldots8}$
$\lceil (12)^{3}_{1\ldots7} = 8$	$\lceil (9)^{3}_{0\ldots6}$	$\lceil (15)^{3}_{2\ldots8}$	$\lceil (18)^{3}_{3\ldots9}$
$\lceil (15)^{3}_{1\ldots8} =10$	$\lceil (12)^{3}_{0\ldots7}$	$\lceil (18)^{3}_{2\ldots9}$	$\lceil (21)^{3}_{3\ldots10}$
$\lceil (16)^{4}_{1\ldots7} =18$	$\lceil (12)^{4}_{0\ldots6}$	$\lceil (20)^{4}_{2\ldots8}$	$\lceil (24)^{4}_{3\ldots9}$
$\lceil (20)^{4}_{1\ldots8} =23$	$\lceil (16)^{4}_{0\ldots7}$	$\lceil (24)^{4}_{2\ldots9}$	$\lceil (28)^{4}_{3\ldots10}$
$\lceil (20)^{5}_{1\ldots7} =32$	$\lceil (15)^{5}_{0\ldots6}$	$\lceil (25)^{5}_{2\ldots8}$	$\lceil (30)^{5}_{3\ldots9}$
$\lceil (25)^{5}_{1\ldots8} =46$	$\lceil (20)^{5}_{0\ldots7}$	$\lceil (30)^{5}_{2\ldots9}$	$\lceil (35)^{5}_{3\ldots10}$
$\lceil (24)^{6}_{1\ldots7} =58$	$\lceil (18)^{6}_{0\ldots6}$	$\lceil (30)^{6}_{2\ldots8}$	$\lceil (36)^{6}_{3\ldots9}$
$\lceil (30)^{6}_{1\ldots8} =88$	$\lceil (24)^{6}_{0\ldots7}$	$\lceil (36)^{6}_{2\ldots9}$	$\lceil (42)^{6}_{3\ldots10}$

enthalten war, wird auf deren Darstellung hier verzichtet.

An dieser Stelle sei Herrn Professor Dr. M. AIGNER, Institut für Mathematik II der Freien Universität Berlin für die Überprüfung und den mathematischen Beweis der Formelsätze herzlich gedankt.

In anorganischen Festkörpern der allgemeinen Zusammensetzung M_nX_1 stehen den Kationen M mit den möglichen Oxydationsstufen 1, 2,...7 n Plätze zur Verfügung, um die Gesamtladung m des Anionengerüsts (X_1) zu kompensieren. Ist ein Kationenplatz unbesetzt - eine Fehlstelle - so ist sein Beitrag zur Gesamtladung = 0. Mit (3-9) und (3-11) ist die Anzahl $\left\lceil\overline{(m)}^{n}_{0...7} = \left\lceil\overline{(m+n)}^{n}_{1...8}\right.\right.$ der möglichen Ladungsverteilungen zu berechnen.

Einen Spezialfall stellen z.B. Sauerstoff-Perowskite der allgemeinen Formel $A_nM_nO_{3n}$ dar. Die 12-fach koordinierten A-Positionen enthalten ausschließlich niedriggeladene große Ionen, die zusammen mit den Anionen eine kubisch oder hexagonal dichtestgepackte Anordnung bilden, in deren Oktaederlücken die M-Atome Platz finden. Wegen der besseren Übersichtlichkeit soll die Ladung von A fixiert und nur die Partitionen der M-Oxydationsstufen betrachtet werden: Mit A^{II} in den $(AO_3)_n$-Schichten verbleiben für die M-Kationen n·4 Ladungen, deren Zerteilungen für n = 3 ($A_3M_3O_9$) in Tab. 21 angegeben sind ($\left\lceil\overline{(12)}^{3}_{0...7} = 10\right.$). Daneben enthält Tab. 21 Beispiele bereits bekannter Verbindungen dieser Ladungsverteilungen und zeigt eine neue Systematik zur Ordnung von Perowskiten.

Tabelle 21 : Die $(12)^{3}_{0...7}$ = 10 möglichen Ladungsverteilungen für 3M in $A_3^{II}M_3O_9$ mit Beispielen

Verteilung	Beispiel
750	-
741	-
732	-
660	$Ba_3Re_2\square O_9$ [44] $Ba_3W_2\square O_9$ [45,46]
651	-
642	-
633	$Ba_3TeSE_2O_9$ (SE=Seltenes Erd) [47]
552	$Ba_3Sb_2MgO_9$ (diese Arbeit, s. unter 4.5.)
543	$Ba_2Ru_2SEO_9$ (SE=Seltenes Erd) (diese Arbeit, s. unter 4.3.)
444	$Ba_3RuTi_2O_9$ (diese Arbeit, s. unter 4.4.)

4. Untersuchungen an 1:2 geordneten Perowskiten des Typs $A_3BM_2O_9$

4.1. Vorbemerkung

Für Sauerstoffperowskite $A_3BM_2O_9$ mit geordneter Verteilung der B- und M-Jonen treten zwei Strukturtypen auf, die sich mit einer Folge von drei (3L, Sequenz $(c)_3$, eine Formeleinheit pro Elementarzelle; s. Abb. 19 unter 2.2.4.6.) bzw. sechs AO_3-Schichten (6L, Sequenz $(hcc)_2$, zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle, hexagonale $BaTiO_3$-Struktur; s. Abb. 33) beschreiben lassen.

Die 3L-Struktur (R.G. $P\bar{3}m1$-D^3_{3d}) enthält ausschließlich eckenverknüpfte Oktaeder; die B- und M-Jonen ordnen sich senkrecht zu c, wobei eine B- und zwei M-Schichten abwechseln. Die M-Kationen besetzen die Lage 2d (R.G. $P\bar{3}m1$, s. Tab. 22); die Zelle enthält eine zweidimensional unendlich verknüpfte $M_2O_7O_{4/2}$-Einheit (vgl.unter 2.2.4.6.).

Abbildung 33 : Hexagonale $BaTiO_3$-Struktur (6L; Sequenz $(hcc)_2$) von $A_3BM_2O_9$; Schnitt durch die 110-Ebene (Verteilungsmöglichkeiten von B und M s. Abb.34)

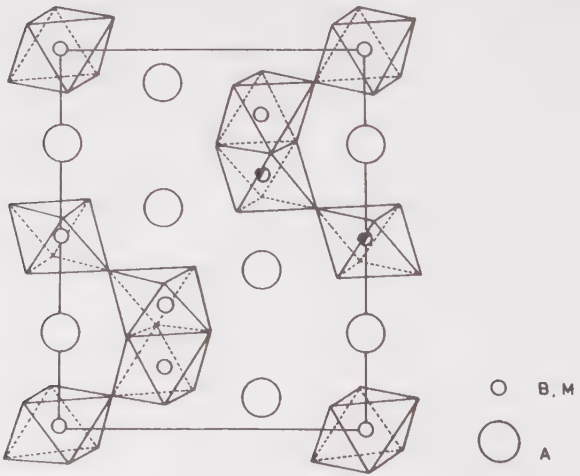


Tabelle 22 : Ideale Lageparameter für Verbindungen $A_3BM_2O_9$ in den Raumgruppen $P6_3/mmc$ - D^4_{6h}, $P6_3mc$ - C^4_{6v} sowie $P\bar{3}m1$ - D^3_{3d} [48]

$P6_3/mmc$ - D^4_{6h}	x	y	z	
2A(1) in 2b	0	0	1/4	
4A(2) in 4f	1/3	2/3	z	z = 11/12
2B in 2a	0	0	0	
4M in 4f	1/3	2/3	z	z = 1/6
6O(1) in 6h	x	2x	1/4	x = 1/2
12O(2) in 12k	x	2x	z	x = 1/6 ; z = 5/12

$P6_3mc$ - C^4_{6v}	x	y	z	
2A(1) in 2a	0	0	z	z = 1/4
2A(2) in 2b	1/3	2/3	z	z = 1/12
2A(3) in 2b	1/3	2/3	z	z = 5/12
2B in 2b	1/3	2/3	z	z = 5/6
2M(1) in 2a	0	0	z	z = 0
2M(2) in 2b	1/3	2/3	z	z = 2/3
6O(1) in 6c	x	$\bar{x}$	z	x = 1/6 ; z = 7/12
6O(2) in 6c	x	$\bar{x}$	z	x = 1/6 ; z = 11/12
6O(3) in 6c	x	$\bar{x}$	z	x = 1/2 ; z = 3/4

$P\bar{3}m1$ - D^3_{3d}	x	y	z	
1A(1) in 1b	0	0	1/2	
2A(2) in 2d	1/3	2/3	z	z = 1/6
1B in 1a	0	0	0	
2M in 2d	1/3	2/3	z	z = 2/3
3O(1) in 3f	1/2	0	1/2	
6O(2) in 6i	x	$\bar{x}$	z	x = 5/6 ; z = 1/6

In der hexagonalen $BaTiO_3$-Struktur liegen sowohl ecken- als auch flächenverknüpfte Oktaeder vor (vgl. Abb. 33); für eine geordnete Verteilung der B- und M-Ionen sind zwei verschiedene Fälle zu diskutieren:

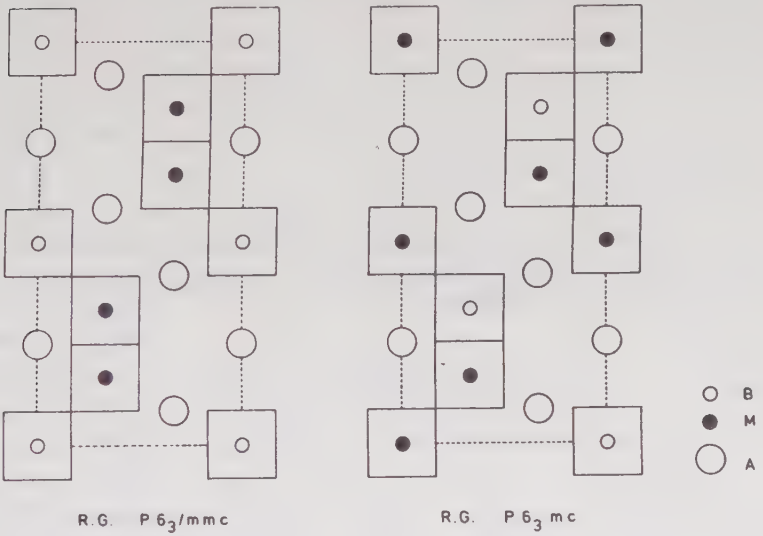
1) Besetzung der Zentren der zwei flächenverknüpften Doppeloktaeder durch die M-Kationen (zwei M_2O_9-Einheiten pro Zelle; Position 4f der R.G. $P6_3/mmc$ - D^4_{6h}; s. Abb. 34 und Tab. 22).

2) Besetzung der flächenverknüpften Doppeloktaeder je zur Hälfte mit B und M (zwei BMO_9-Einheiten pro Zelle) und der eckenverknüpften Oktaeder mit M (Positionen 2a und 2b der R.G. $P6_3mc$ - C^4_{6v} für M; s. Abb. 34 und Tab. 22). Durch diese Anordnung entstehen pro Zelle zwei zweidimensional unendlich verknüpfte $M_2O_7O_{4/2}$-Gruppen.

Eine Unterscheidung zwischen der 3L- und der hexagonalen $BaTiO_3$-Struktur ermöglichen die Interferenzmuster der Zählrohrgoniometeraufnahmen, die für beide Fälle in Abb. 35 im Winkelbereich $10^\circ \leq 2\theta \leq 30^\circ$ ($CuK\alpha$-Strahlung) dargestellt sind. Das Spektrum der hexagonalen $BaTiO_3$-Struktur enthält danach neben den auch für 3L gefundenen Reflexen solche, die eine Verdopplung von c erfordern (hkl = 101, 103) und so die Vergrößerung der Elementarzelle auf sechs Schichten anzeigen.

Zur Bestimmung der Verteilung der B- und M-Ionen auf die Oktaederzentren der hexagonalen $BaTiO_3$-Struktur sind Intensitätsberechnungen erforderlich, die jedoch nur bei genügend großer Differenz der Streufaktoren von B und M zuverlässige Aussagen erlauben (vgl. unter 2.1.). In allen anderen Fällen kann bei genügend großer Ladungsdifferenz mittels schwingungsspektroskopischer Untersuchungen eine Entscheidung getroffen werden: Die Faktorgruppenanalyse (k = 0; [5-7], s. Tab. 23) liefert die irreduziblen Darstellungen für die beiden Ordnungsvarianten:

Abbildung 34 : Schematische Darstellung der Besetzung der Oktaederpositionen in der hexagonalen $BaTiO_3$-Struktur für Verbindungen des Typs $A_3BM_2O_9$ (Schnitt durch die 110-Ebene; vgl. Abb. 33)



$$\Gamma^{tot}_{P6_3/mmc} = 5A_{1g} + 2A_{2g} + 6B_{1g} + 1B_{2g} + 6E_{1g} + 8E_{2g} + 1A_{1u} + 7A_{2u} + 2B_{1u} + 6B_{2u} + 9E_{1u} + 7E_{2u}$$

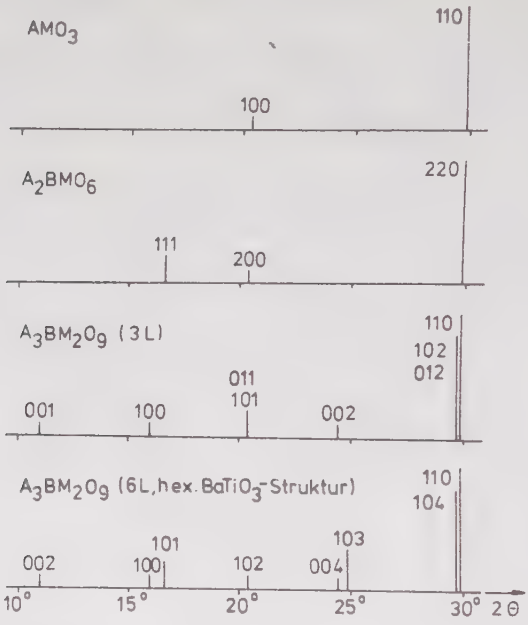
$$\Gamma^{tot}_{P6_3mc} = 12A_1 + 3A_2 + 12B_1 + 3B_2 + 15E_1 + 15E_2$$

bzw. nach Abzug der akustischen, rotatorischen sowie translatorischen Gitterschwingungen

$$\Gamma^{int}_{P6_3/mmc} = 4A_{1g}(R) + A_{2g}(i.a.) + 3B_{1g}(i.a.) + B_{2g}(i.a.) + 4E_{1g}(R) + 5E_{2g}(R) + A_{1u}(i.a.) + 3A_{2u}(IR) + B_{1u}(i.a.) + 4B_{2u}(i.a.) + 5E_{1u}(IR) + 4E_{2u}(i.a.)$$

$$\Gamma^{int}_{P6_3mc} = 7A_1(R/IR) + 3A_2(i.a.) + 8B_1(i.a.) + 3B_2(i.a.) + 10E_1(R/IR) + 11E_2(R)$$

Abbildung 35 : Strichdiagramme für ABO_3-, 1:1 geordnete A_2BMO_6- sowie 1:2 geordnete $A_3BM_2O_9$-Perowskite im Winkelbereich $10^\circ \leq 2\theta \leq 30^\circ$ (CuKα-Strahlung)



Danach sind entweder 13 ramanaktive und 8 IR-aktive (R.G. $P6_3/mmc$) oder 28 raman- und 17 IR-aktive (R.G. $P6_3mc$) innere Schwingungen zu erwarten, was auf Grund der beobachteten Bandenzahl eine Unterscheidung zwischen den beiden Ordnungsvarianten ermöglichen sollte.

Tabelle 23 : Faktorgruppenanalyse für Verbindungen $A_3BM_2O_9$ in den Raumgruppen $P6_3/mmc - D^4_{6h}$ und $P6_3mc - C^4_{6v}$

$P6_3/mmc-D^4_{6h}$	A_{1g}	A_{2g}	B_{1g}	B_{2g}	E_{1g}	E_{2g}	A_{1u}	A_{2u}	B_{1u}	B_{2u}	E_{1u}	E_{2u}
2A(1) in 2b			1			1		1			1	
4A(2) in 4f	1		1		1	1		1		1	1	1
2B in 2a								1		1	1	1
4M in 4f	1		1		1	1		1		1	1	1
6O(1) in 6h	1	1	1		1	2		1	1	1	2	1
2O(2) in 12k	2	1	2	1	3	3	1	2	1	2	3	3
⌐tot	5	2	6	1	6	8	1	7	2	6	9	7
% Translationen												
2A(1) in 2b			1			1		1			1	
4A(2) in 4f	1		1		1	1		1		1	1	1
2B in 2a								1		1	1	1
% Translationsgruppe[1] $(M_2O_9)-D_{3h}$			1			1		1[A]			1[A]	
% Rotationsgruppe[1] $(M_2O_9)-D_{3h}$		1			1				1			1
⌐int	4	1	3	1	4	5	1	3	1	4	5	4

---

[1] Isolierte Gruppierungen sind in der Lage, Translationen und Rotationen bezüglich der Symmetrie ihres Schwerpunkts, der mit der Symmetrie der Gruppe übereinstimmt, durchzuführen

[A] Akustischer Zweig

Fortsetzung Tabelle 23 :

$P6_3mc-C_{6v}^4$	A_1	A_2	B_1	B_2	E_1	E_2
2A(1) in 2a	1		1		1	1
2A(2) in 2b	1		1		1	1
2A(3) in 2b	1		1		1	1
2B in 2b	1		1		1	1
2M in 2a	1		1		1	1
2M in 2b	1		1		1	1
6O(1) in 6c	2	1	2	1	3	3
6O(2) in 6c	2	1	2	1	3	3
6O(3) in 6c	2	1	2	1	3	3
⌐tot	12	3	12	3	15	15
% Translationen						
2A(1) in 2a	1		1		1	1
2A(2) in 2b	1		1		1	1
2A(3) in 2b	1		1		1	1
2B in 2b	1		1		1	1
% Akustischer Zweig	1[A)]				1[A)]	
⌐int	7	3	8	3	10	11

A) Akustischer Zweig

4.2. Verbindungen des Typs $Ba_3BM_2O_9$ (M = Ru, Ir)

Sauerstoffperowskite der Zusammensetzung $Ba_3BM_2O_9$ (M = Ru, Ir) kristallisieren in der hexagonalen $BaTiO_3$-Struktur. Nach den Strukturuntersuchungen an den Rutheniumverbindungen (B = Ni, Mg) [49] sowie den magnetischen Eigenschaften der Perowskite mit M = Ru (B = Mg, Ca, Sr, Cd [50]; B = Mg, Ni [51]) bzw. M = Ir (B = Mg, Ni [51]) enthalten die Stapelvarianten zwei M_2O_9-Gruppen in der Zelle (R.G. $P6_3/mmc$ - Verteilungsvorschlag 1, s. unter 4.1.). Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, durch die Einführung anderer B-Kationen weitere Perowskite dieses Typs darzustellen, sowie die Ordnung zwischen B und M auf den Oktaederpositionen zu untersuchen.

4.2.1. Darstellung, Struktur und Analyse

Zur Darstellung der Verbindungen des Typs $Ba_3BRu_2O_9$ wurde das in einer Achatreibschale innig verriebene stöchiometrische Gemisch aus $BaCO_3$, $B^{II}CO_3$ (B^{II} = Ca, Sr, Ni, Cd), $B^{II}O$ (B^{II} = Cu, Zn), $Mg(OH)_2$, Co_3O_4 bzw. Fe_2O_3 und Ru- oder Ir-Pulver an der Luft oder im O_2-Strom in Korundtiegeln während mehrerer Heizperioden geglüht (s. Tab. 24) dazwischen erneut fein verrieben und der Fortgang der Reaktion röntgenographisch verfolgt. Die nach den in Tab. 24 angeführten Bedingungen erhaltenen Perowskite erwiesen sich als röntgenographisch einheitlich, sie fielen stets als schwarze, leicht gesinterte Pulver an.

Versuche zur Darstellung der folgenden Verbindungen blieben erfolglos: Präparate der Zusammensetzung $Ba_3CaRu_2O_9$ enthielten neben der gewünschten Phase mit der hexagonalen $BaTiO_3$-Struktur stets Verunreinigungen; die Zählrohrdiagramme von "$Ba_3CuRu_2O_9$" und "$Ba_3CuIr_2O_9$" können teilweise unter der Annahme einer monoklinen Zelle indiziert werden, doch sind daneben weitere Phasen zugegen. Für "$Ba_3SrRu_2O_9$" sowie für die Iridium-Präparate mit B = Mg, Ca, Sr, Fe, Zn, Cd war keine

Tabelle 24 : Darstellungsbedingungen der Verbindungen $Ba_3BM_2O_9$ (M = Ru, Ir); Glühtemperaturen [°C] und -zeiten [Stunden]

Verbindung		950°	1000°	1100°	1200°	1300°	Bemerkungen
$Ba_3MgRu_2O_9$	1)				15	64	
Co		16		7			
Ni	1)	16		7	7		O_2-Strom
Zn			20	16			
Cd	2)	16	20	20			O_2-Strom
Fe		16		2x20	26		
$Ba_3CoIr_2O_9$		16	7		7		
Ni		19	26	37	3)		

1) röntgenographisch einheitliche Präparate dieser Zusammensetzung konnten auch bei niedrigeren Glühtemperaturen ($Ba_3MgRu_2O_9$) bzw. ohne O_2-Strom ($Ba_3NiRu_2O_9$) erhalten werden

2) nach [50] auch ohne O_2-Strom homogen erhältlich

3) anschließendes Zumischen von 5 % Ir-Pulver und Glühen (7 Std. 900°C, 14 Std. 1000°C) ergab das homogene Präparat

Indizierung möglich, vermutlich enthalten die Reaktionsprodukte jeweils verschiedene Phasen, von denen jedoch keine mit der hexagonalen $BaTiO_3$-Struktur in Beziehung zu setzen ist.

Die Ergebnisse der analytischen Bestimmungen des Bariumgehaltes stehen für die homogenen Präparate in guter Übereinstimmung mit den berechneten Werten (s. Tab. 25). Der Edelmetalloxydationsgrad (s. Tab. 25) liegt in den Perowskiten mit B = Mg, Zn, Cd, wie für eine Ladungsverteilung $Ba_3B^{2+}M_2^{5+}O_9$ zu erwarten, stets nahe bei +5. Dagegen ergibt sich für $Ba_3FeRu_2O_9$ ein niedrigerer Wert von etwa +4,5 : $Ba_3Fe^{3+}Ru_2^{4,5+}O_9$. Wie ein Vergleich der Normalpotentiale zeigt ($Cl^- / \frac{1}{2}Cl_2 + e$: $E_o = 1,39_4$ Volt; $Fe^{2+}/Fe^{3+} + e$: $E_o = 0,77_1$ Volt [52]) wird Fe^{3+} unter den Bedingungen der Oxydationsgradbestimmung nicht reduziert (s. dazu unter 8.2.4.). Im Falle der Co- und Ni-Verbindungen (gefundener Oxydationsgrad jeweils ~ +5) ist bezüglich der Wertigkeit des Edelmetalls keine Aussage möglich, da beide B-Kationen bei der verwendeten Bestimmungsmethode ebenfalls aus höheren Oxydationsstufen reduziert werden (Normalpotentiale: $Co^{2+}/Co^{3+} + e$: $E_o = 1,84$ Volt [52], $Ni^{2+}/Ni^{3+} + e$: $E_o \sim 56$ Volt [53-55]). Nach Mößbaueruntersuchungen [56] wird jedoch für $Ba_3CoRu_2O_9$ und $Ba_3NiRu_2O_9$ die alleinige Anwesenheit von Ru^V vorgeschlagen.

Die Zählrohraufnahmen der durchweg gut kristallisierenden homogenen Präparate weisen bei höheren Winkelmarken $\alpha_1\alpha_2$-Aufspaltungen auf und zeigen das Linienmuster der hexagonalen $BaTiO_3$-Struktur. Die Gitterkonstanten sind in Tab. 25 zusammengefaßt und den in der Literatur enthaltenen Daten gegenübergestellt.

Ein langsames Abkühlen von $Ba_3NiRu_2O_9$ und $Ba_3MgRu_2O_9$ um 100°C pro Tag von der Reaktionstemperatur ergab keine Veränderungen.
Abb. 36 zeigt die Zellparameter der Ru-Perowskite in Abhängigkeit von den Radien der B-Kationen (high spin-Konfiguration; nach [57]). Dabei wird für die a- und c-Achse der Verbindungen mit B = Ni, Mg, Zn, Cd jeweils eine lineare

Beziehung beobachtet; davon abweichend besitzen sowohl $Ba_3FeRu_2O_9$ als auch $Ba_3CoRu_2O_9$ im Vergleich zu den interpolierten Werten zu kleine Gitterkonstanten (s. hierzu unter 4.2.5.).

Die Elementarzellender Ir-Verbindungen (B = Co, Ni; s. Tab. 25) weisen gegenüber denen mit M^V = Ru stets größere a- und c-Abmessungen auf, dabei sind die Unterschiede der Zellparameter zwischen den Stapelvarianten mit Co und Ni noch kleiner als in den entsprechenden Rutheniumsystemen.

Die Pyknometerdichten stehen mit den aus Röntgendaten erhaltenen Werten für zwei Formeleinheiten pro Zelle in guter Übereinstimmung (s. Tab. 25).

Abbildung 36 : Zellparameter von Verbindungen des Typs $Ba_3BRu_2O_9$ in Abhängigkeit von r_{B} II

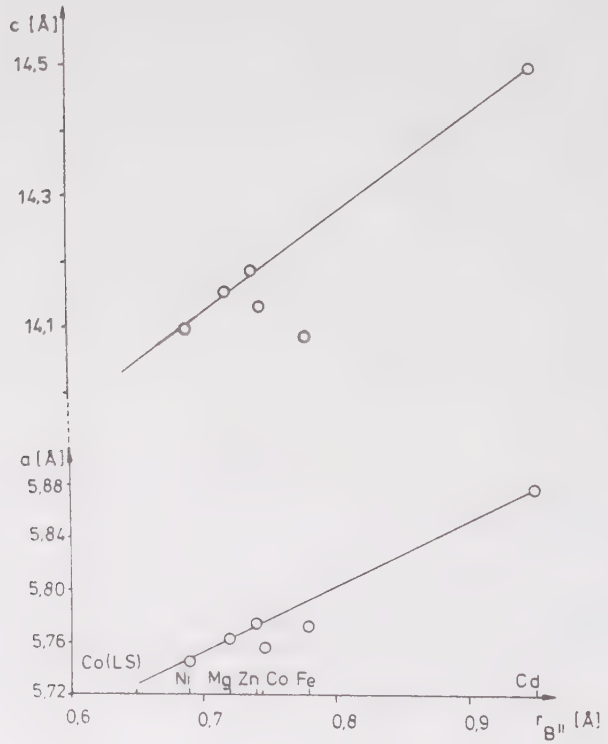


Tabelle 25 : Gitterkonstanten [Å], Dichten [g/cm^3] und Analysen von $Ba_3BM_2O_9$ (M = Ru, Ir)-Verbindungen, sowie Ionenradien r_B^{II} (nach [57]) [Å]

	r_B^{II}	a	c	Dichte		Ba [%]		Oxydationsgrad		Literaturdaten		
				ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	a	c	
$Ba_3MgRu_2O_9$	0,72	$5,76_2$	$14,1_{55}$	$6,38_5$	$6,2_6$	52,66	52,5	5,00	$4,9_8$	5,76	14,14	[49]
										5,76	14,13	[50]
$Ba_3FeRu_2O_9$	0,78	$5,77_2$	$14,0_{85}$	$6,65_2$	$6,3_9$	50,62	50,5	4,50	$4,5_2$	-		
$Ba_3CoRu_2O_9$	0,745	$5,75_6$	$14,13_o$	$6,69_3$	$6,5_9$	50,43	50,4	5,00	$4,9_7$	-		
$Ba_3NiRu_2O_9$	0,69	$5,74_5$	$14,0_{95}$	$6,73_3$	$6,6_o$	50,44	50,8	5,00	$4,9_8$	5,75	14,12	[49]
$Ba_3ZnRu_2O_9$	0,74	$5,77_4$	$14,1_{85}$	$6,67_7$	$6,4_5$	50,03	50,2	5,00	$4,9_6$	-		
$Ba_3CdRu_2O_9$	0,95	$5,87_6$	$14,49_o$	$6,67_3$	$6,5_3$	47,33	47,2	5,00	$4,9_5$	$5,87_5$	14,48	[50]
$Ba_3CoIr_2O_9$	0,745	$5,76_3$	$14,3_{oo}$	$8,06_9$	$7,8_7$	41,23	41,1	5,00	$4,9_7$	-		
$Ba_3NiIr_2O_9$	0,69	$5,76_2$	$14,2_{95}$	$8,07_3$	$7,7_1$	41,24	41,2	5,00	$5,0_2$	-		

4.2.2. Strukturbestimmung an $Ba_3NiIr_2O_9$ und $Ba_3MgRu_2O_9$

Wie unter 4.1. angeführt, stehen für die geordnete Verteilung der B- und M-Kationen von $A_3BM_2O_9$-Verbindungen über die Oktaederzentren der hexagonalen $BaTiO_3$-Struktur zwei Modelle zur Auswahl (R.G. $P6_3/mmc$ mit M_2O_9-Einheiten bzw. R.G. $P6_3mc$ mit $M_2O_{7}O_{4/2}$-Gruppen). Eine Entscheidung zwischen beiden Besetzungsvorschlägen ist bei hinreichend großer Differenz im Streuvermögen von B und M mittels Intensitätsberechnungen zu treffen; unter diesem Aspekt wurden hierfür aus dem vorliegenden Material die Verbindungen $Ba_3NiIr_2O_9$ und $Ba_3MgRu_2O_9$ ausgewählt.

Zur Bestimmung des $R' = \frac{\Sigma|I_o - I_c|}{\Sigma I_c}$ -Werts fanden alle beobachteten Reflexe (I_o) bis $2\theta = {}^{c}96^{o}$ sowie die berechneten (I_c) mit einer Intensität ≥ 1 Verwendung (Intensität des stärksten Reflexes = 1000); fielen in einem Winkelbereich mehrere Reflexe zusammen, so wurden sie dann in die Berechnungen mit einbezogen, wenn ihre Gesamtintensität ≥ 1 betrug. Dabei ergab sich mit den idealen Lageparametern (s. Tab. 22) und B = 0 ein R'-Faktor von 22,9 % ($Ba_3MgRu_2O_9$) bzw. 24,7 % ($Ba_3NiIr_2O_9$) für die Ordnungsvariante 1 (R.G. $P6_3/mmc$-D^4_{6h}; s. Abb. 34 links) und im Falle des Verteilungsvorschlags 2 (R.G. $P6_3mc$-C^4_{6v}; s. Abb. 34 rechts) ein R' von 26,9 % ($Ba_3MgRu_2O_9$) bzw. 35,6 % ($Ba_3NiIr_2O_9$).

Das jeweils mit dem niedrigeren R'-Wert behaftete Modell 1 wurde anschließend für $Ba_3MgRu_2O_9$ bis auf R' = 6,7 % [1] (Temperaturfaktor B = 0 für alle Atome) bzw. bei $Ba_3NiIr_2O_9$ auf R' = 6,9 % (Temperaturfaktor B = 1 für alle Atome) verfeinert. Die beobachteten (I_o) und berechneten (I_c) Intensitäten sind in Tab. 26 enthalten.

Nach diesen Ergebnissen gehören beide Verbindungen zum Ordnungstyp 1 (zwei isolierte M_2O_9-Einheiten pro Zelle). Wie die Verfeinerung der Parameter ergab, sind die M-Atome unter Abstandsvergrößerung aus ihren idealen Positionen ausgelenkt

[1] nach [49]: R' (verfeinert): 8,1 %; Ru-Ru-Abstand ~ 2,63 Å

(Lage 4f (s. Tab. 22); $z_{ideal} = 1/6$, $Ba_3MgRu_2O_9$: $z_{verf.} = 0{,}1557$; $Ba_3NiIr_2O_9$: $z_{verf.} = 0{,}1535$). Der M-M-Abstand hat in jeder M_2O_9-Gruppe von $2{,}35_9$ Å auf $2{,}66_9$ Å [1] ($Ba_3MgRu_2O_9$) bzw. von $2{,}38_3$ Å auf $2{,}75_9$ Å ($Ba_3NiIr_2O_9$) zugenommen.

Die in Nachbarschaft zu den M-Atomen befindlichen Ba(2) (Lage 4f; $z = \frac{11}{12}$, vgl. Tab. 22) folgen deren Verschiebung in z-Richtung und besitzen die verfeinerten z-Parameter von 0,9088 ($Ba_3MgRu_2O_9$) bzw. 0,911 ($Ba_3NiIr_2O_9$). Die Ba(1) und B-Atome besetzen spezielle Lagen (2b bzw. 2a, vgl. Tab. 22); auf eine Verfeinerung der Sauerstoffparameter wurde wegen dessen geringen Streubeitrags verzichtet.

---

1) nach [49]: R' (verfeinert): 8,1 %; Ru-Ru-Abstand ~ 2,63 Å

Tabelle 26 : Beobachtete (I_o) und berechnete (I_c) Reflexintensitäten für $Ba_3NiIr_2O_9$, $Ba_3MgSb_2O_9$ sowie $Ba_3MgRu_2O_9$ [1)]

	$Ba_3NiIr_2O_9$		$Ba_3MgSb_2O_9$		$Ba_3MgRu_2O_9$	
hkl	I_c	I_o	I_c	I_o	I_c	I_o
002	35	19	36	25	48	36
100	98 ⎫ 359		95	76	72	59
101	273 ⎭		83	107	46	71
102	18	11	115	102	123	113
004	61	46	65	73	47	40
103	83	94	145	149	232	245
104	515 ⎫ 1536		529 ⎫ 1546		518 ⎫ 1591	
110	1000 ⎭		1000 ⎭		1000 ⎭	
112	20	19	21	23	28	18
200	17 ⎫		17 ⎫		12	12
105	313 ⎬ 313		250 ⎬ 248		198	203
201	19 ⎭		0 ⎭		1	
006	9 ⎫ 30		49 ⎫ 179		56 ⎫ 180	
202	40 ⎭		117 ⎭		127 ⎭	
114	101 ⎫ 158		111 ⎫ 249		80	75
203	86 ⎭		152 ⎭		206	197
106	16	11	14	12	14	12
204	277	277	333	337	333	351
107	78 ⎫		76 ⎫		112 ⎫	
210	15 ⎬ 306		15 ⎬ 263		10 ⎬ 246	
205	169 ⎬		157 ⎬		130 ⎬	
211	42 ⎭		12 ⎭		6 ⎭	
116	3 ⎫ 7		19 ⎫ 46		26 ⎫ 53	
212	5 ⎭		29 ⎭		31 ⎭	
008	4	4	7	5	4	5
213	23	25	46	38	74	61
206	8	6	7	8	7	6
108	18 ⎫		17 ⎫		26 ⎫	
214	176 ⎬ 411		210 ⎬ 447		203 ⎬ 439	
300	177 ⎭		201 ⎭		196 ⎭	

Fortsetzung Tabelle 26 :

	$Ba_3NiIr_2O_9$		$Ba_3MgSb_2O_9$		$Ba_3MgRu_2O_9$	
hkl	I_c	I_o	I_c	I_o	I_c	I_o
302	4	2	5	0	6	6
207	56	208	63	197	88	201
215	140		126		96	
118	13		23		14	
109	70	108	94	155	66	116
304	26		32		22	
216	10	9	9	15	8	8
208	22		27	211	38	225
220	149	178	196		195	
0.0.10	3		2	0	0	0
222	3	1	3	0	4	0
217	51		57		82	
310	5	80	5	75	3	86
311	13		4		2	
1.0.10	1		3		7	
306	0	0	9	24	11	25
312	2	3	12		13	
209	65		98		75	
224	17	84	21	142	15	120
313	8		20		31	
218	13		15	126	23	109
314	67	106	91		88	
1.1.10	12		8		3	0
1.0.11	16	21	12		15	
400	2		2	82	1	52
315	68	72	58		45	
401	2		0		0	
2.0.10	1		8		14	
226	3	0	28	51	33	45
402	3	0	12		13	
308	5		11		7	
219	62	76	94	117	67	94
403	8		16		25	

Fortsetzung Tabelle 26 :

	$Ba_3NiIr_2O_9$		$Ba_3MgSb_2O_9$		$Ba_3MgRu_2O_9$	
	I_c	I_o	I_c	I_o	I_c	I_o
316	4	23	4	0	4	5
0.0.12	15		19	64	24	71
404	33	35	50		50	
2.0.11	8		5		7	
317	26		32		47	
320	3	60	3		2	76
405	26		30	63	24	
321	6		2		1	
2.1.10	0	0	4		9	9
322	1	0	7		8	
228	4	0	9	6	5	5
323	5	5	12	15	19	23
406	2	50	2	0	2	0
1.1.12	45		53		71	
318	7		9	242	15	252
324	37	152	56		55	
410	75		109		108	
3.0.10	7		5	0	2	0
412	2		3	0	3	0
1.0.13	4		16		9	
2.1.11	18	72	15	80	20	72
407	13		18		26	
325	34		38		30	
319	38	60	65	86	48	67
414	15		21		15	
326	-	-	3	0	-	-

---

1) $Ba_3MgSb_2O_9$ zeigt aufgrund der größeren Gitterkonstanten (vgl. Tab. 36) im ausgewerteten Bereich (bis $2\theta = 96^o$) noch einen zusätzlichen Reflex; die Magnesiumperowskite besitzen in wenigen Fällen eine geringfügig veränderte hkl-Abfolge; wegen der besseren Vergleichbarkeit wurde die Reflexabfolge von $Ba_3NiIr_2O_9$ beibehalten.

4.2.3. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

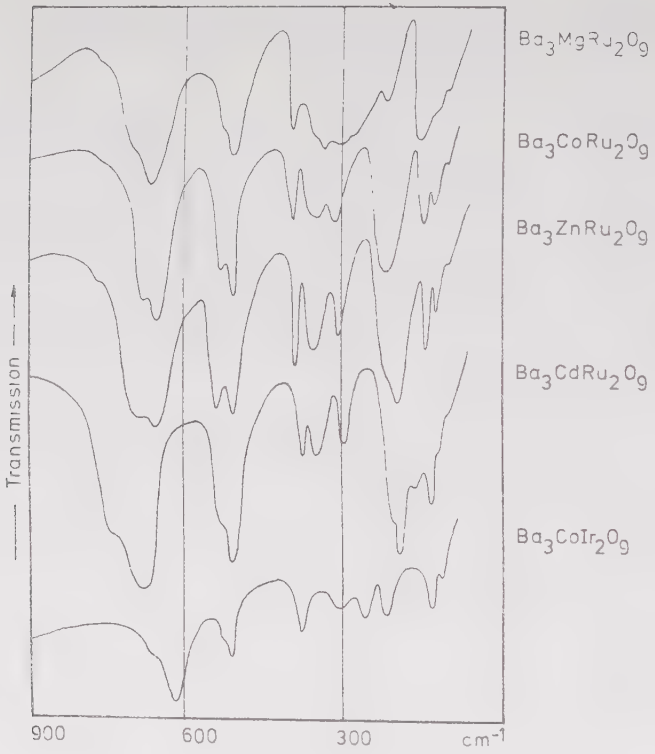
Von den homogenen Verbindungen wurden die IR- und FIR-Spektren im Bereich von 2000 bis 250 cm^{-1} bzw. 650 bis 50 cm^{-1} und von $Ba_3MgRu_2O_9$ versuchsweise ein Ramanspektrum (850 - 550 cm^{-1} und 450 - 50 cm^{-1}) aufgenommen. $Ba_3FeRu_2O_9$ weist im gesamten IR-Bereich totale Absorption auf.

Die Bandenlagen sind in Tab. 27 verzeichnet und ein Teil der Spektren (IR- und FIR-Spektren der Ru-Perowskite mit B = Mg, Co, Zn, Cd sowie von $Ba_3CoIr_2O_9$) ausschnittsweise (900-50 cm^{-1}) in Abb. 37 dargestellt bzw. in Abb. 43 unter 4.3. enthalten ($Ba_3NiM_2O_9$ mit M = Ru, Ir). Gegenüber den Ru-Verbindungen weisen die IR-Spektren der Ir-Stapelvarianten bei durchweg stärkerer Absorption Banden geringerer Intensität auf. Dieser Effekt ist für B = Co stärker ausgeprägt als im Falle der Nickelperowskite.

Nach den röntgenographischen Untersuchungen kristallisieren die Verbindungen in der hexagonalen $BaTiO_3$-Struktur und gehören den Intensitätsberechnungen an $Ba_3MgRu_2O_9$ und $Ba_3NiIr_2O_9$ (s. unter 4.2.2.) zufolge zum Ordnungstyp 1 (R.G. $P6_3/mmc$ - D^4_{6h}) mit zwei isolierten M_2O_9-Einheiten in der Elementarzelle. Die Spektren zeigen nur wenige, deutlich getrennte Absorptionen und sind untereinander außerordentlich ähnlich. Allein für $Ba_3MgRu_2O_9$ werden - wie in den Infrarotspektren von anderen Perowskiten mit Mg^{2+} auf den B-Positionen (s.z.B. unter [58,59]) - im Frequenzgebiet zwischen 250 und 450 cm^{-1} stärkere Überlagerungen beobachtet, doch entspricht die Bandenzahl in diesem Bereich der bei den anderen Verbindungen beobachteten (vgl. Tab. 27), so daß die weitere Erklärungsmöglichkeit: Das Auftreten von Kopplungen, nicht in Betracht gezogen wurde.

Für die Bandenzuordnung konnte auf das Ergebnis der Faktorgruppenanalyse (k = 0; R.G. $P6_3/mmc$ - D^4_{6h}; s. unter 4.1.) zurückgegriffen werden. Die Translationen der A- und B-Kationen lassen sich von den inneren Schwingungen deshalb abtrennen, da sie in Sauerstoffperowskiten in der Regel charakteristische Frequenzen besitzen:

Abbildung 37 : IR- und FIR-Spektren von Verbindungen des Typs $Ba_3BRu_2O_9$ (B = Mg, Co, Zn, Cd) und $Ba_3CoIr_2O_9$



Die Ba-Translationen erscheinen in den Ramanspektren bei ca 100 - 120 cm^{-1} [8] und sind im FIR im Bereich von 100 - 150 cm^{-1} [8] anzutreffen. Für die T(B) sind die folgenden Frequenzen als typisch anzusehen: T(Cd) ~ 180 cm^{-1} [8,60], T(Co), T(Ni) sowie T(Zn) ~ 190 - 220 cm^{-1} [8,60-63], sowie T(Mg) ~ 300 cm^{-1} [8,60,61]. In Tab. 27 wurden die Schwingungen entsprechend bezeichnet.

		$r_A(2M_2O_9)$					$r_I(2M_2O_9)$			Deformationen $(2M_2O_9)$					T(B)		T(Ba)		
$Ba_3MgRu_2O_9$	IR/FIR	765sh[1]	695sh	670vst			520sh	505st		395m	355sh	330m		220m[3]	305b	280sh	150st	125sh	100w
	Raman	765st		670st	600st	585m	[2]		434st	395st		335sh	300m	240w 225m			120st	115st	105st
$Ba_3CoRu_2O_9$	IR/FIR	770sh	670sh	650st			535st	505vst		390st	355st	310st		-	220vst		145st	125m	100w
$Ba_3NiRu_2O_9$	IR/FIR	750sh[1]	670sh	645vst			540st	505vst		390st	350m	310st		-	225vst		145st	125m	100w
$Ba_3ZnRu_2O_9$	IR/FIR	770vw	680sh	660vst			535vst	500vst		385st	355st	305st		-	205sh	190vst	140st	120m	95w
$Ba_3CdRu_2O_9$	IR/FIR		725sh	670vst			520sh	505vst		370st	345st	290st		205sh[3]	190vst	160m	125st	110sh	100sh
$Ba_3CoIr_2O_9$	IR/FIR		650sh	615vst			515sh	505st		370st	295m	250st		-	210st		125st	105m	
$Ba_3NiIr_2O_9$	IR/FIR		660sh	630vst			515sh	500st		370vst	295m	250st		-	210st		125vst	110w	

1) die langsam abgekühlten Präparate (s.unter 4.2.1.) weisen diese Schultern nicht auf

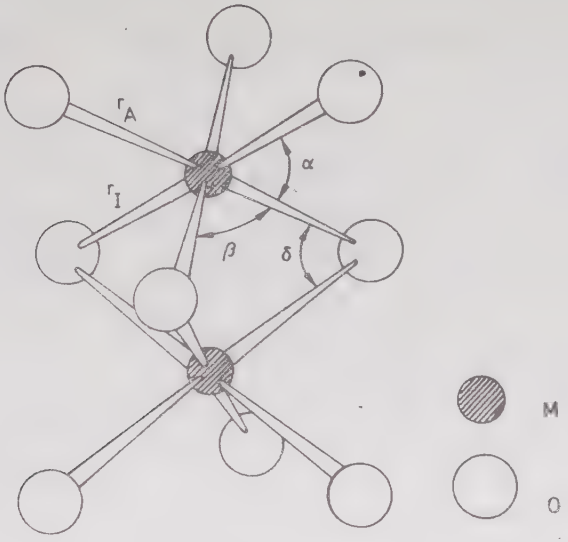
2) fehlender Meßbereich

3) siehe Text

Anstelle der nach der Faktorgruppenanalyse (s. unter 4.1.) geforderten vier Absorptionen in den IR- bzw. Raman-Spektren (letzteres liegt nur für B^{II} = Mg vor) im Bereich der T(Ba) lassen sich dort jeweils drei (Ru-Verbindungen) bzw. zwei (Ir-Perowskite) Frequenzen beobachten. Ebenso besitzen die Stapelvarianten mit B = Co und Ni statt der zwei zu erwartenden T(B)-Schwingungen stets nur eine starke Bande; dagegen zeigen die Verbindungen mit B^{II} = Mg, Zn, Cd im Gebiet der T(B) eine Aufspaltung in zwei Komponenten. Offensichtlich sind die Energiedifferenzen in den erstgenannten Fällen zu klein, um die Absorptionen aufgelöst erscheinen zu lassen. Ein ähnliches Verhalten wird auch bei anderen Systemen beobachtet (vgl. z.B. [63,64]).

Das Ramanspektrum von $Ba_3MgRu_2O_9$ enthält neben den Translationen der Ba-Atome zwei weitere (in Tab. 27 nicht angeführte) niederfrequente Banden, die in Übereinstimmung mit der Faktorgruppenanalyse versuchsweise einer Translation und einer Rotation der M_2O_9-Gruppen zugeordnet werden: T(M_2O_9): 85 cm^{-1} (st); R(M_2O_9): 70 cm^{-1} (m).
Im Bereich der inneren Schwingungen der M_2O_9-Einheit sind nach der Faktorgruppenanalyse 13 Raman- und 8 IR-aktive Moden zu erwarten. Eine Möglichkeit zur Deutung der Spektren geht von der Betrachtung einer isolierten M_2O_9-Gruppe der Lage- und Punktsymmetrie D_{3h} aus, deren irreduzible Darstellungen durch ein Korrelationsdiagramm mit den inneren Schwingungen der beiden in der Zelle vorliegenden Einheiten in Beziehung stehen. Eine vollständige Schwingungsanalyse für M_2X_9 (D_{3h})-Gruppen ist unter [65,66] angegeben. Danach entfallen je zwei IR-aktive ($A_2'' + E'$) bzw. je drei ramanaktive ($A_1' + E' + E''$) Schwingungen (vgl. Tab. 28) auf die endständigen bzw. inneren MO-Valenzen (r_A bzw. r_I; vgl. Abb. 38); dabei sollten die Moden bezüglich r_I nicht unabhängig von den Deformationsbewegungen sein und damit bei niedrigeren Frequenzen erscheinen als die zu r_A gehörigen. Die verbleibenden (vgl. Tab. 28) vier IR-aktiven ($A_2'' + 3E'$) und sieben ramanaktiven Schwingungen ($2A_1' + 3E' + 2E''$) sind nach [65,66] den Deformationen zuzuordnen. Die Korrelation

Abbildung 38 : Innere Koordinaten einer M_2O_9-Einheit



zu den Rassen zweier M_2O_9-Einheiten in der Faktorgruppe $P6_3/mmc - D^4_{6h}$ findet sich ebenfalls in Tab. 28; dabei bleiben die Auswahlregeln erhalten: In D_{3h} (M_2O_9) IR (A_2'')- bzw. ramanaktive (A_1', E'') erscheinen in D_{6h} ($2M_2O_9$) ebenfalls im IR- bzw. Raman-Spektrum, daneben resultiert jeweils eine inaktive Mode. Die E' (in D_{3h} (M_2O_9) sowohl IR- als auch ramanaktiv) geht in eine im Raman- und eine im IR-Spektrum sich befindliche Schwingung über ($E_{2g}(R) + E_{1u}(IR)$), die dort jeweils bei ähnlichen Frequenzen zu erwarten sind.

In den Infrarotspektren lassen sich die Absorptionen in gut getrennten Bereichen beobachten: Zwei Gruppen hochfrequenter Banden mit einer Aufspaltung in jeweils zwei Komponenten stellen die beiden Gebiete der Valenzschwingungen r_I (~ 500 - 550 cm^{-1}) und der r_A (~ 615 - 725 cm^{-1}) dar (vgl. Abb. 37).

Tabelle 28 : Korrelationsdiagramm für M_2O_9-Gruppen

M_2O_9	$2M_2O_9$	$2M_2O_9$
Punktsymmetrie=Lagesymmetrie	Raumgruppe	Raumgruppe
D_{3h}	D_{6h}	C_{6h}
r_A: A_1' (R)	$\longrightarrow A_{1g}(R)+B_{2u}$	$\longrightarrow A_g(R)+B_u$
A_2''(IR)	$\longrightarrow B_{1g}+A_{2u}(IR)$	$\longrightarrow B_g+A_u(IR)$
E' (R/IR)	$\longrightarrow E_{2g}(R)+E_{1u}(IR)$	$\longrightarrow E_{2g}(R)+E_{1u}(IR)$
E''(R)	$\longrightarrow E_{1g}(R)+E_{2u}$	$\longrightarrow E_{1g}(R)+E_{2u}$
r_I: A_1' (R)	$\longrightarrow A_{1g}(R)+B_{2u}$	$\longrightarrow A_g(R)+B_u$
A_2''(IR)	$\longrightarrow B_{1g}+A_{2u}(IR)$	$\longrightarrow B_g+A_u(IR)$
E' (R/IR)	$\longrightarrow E_{2g}(R)+E_{1u}(IR)$	$\longrightarrow E_{2g}(R)+E_{1u}(IR)$
E''(R)	$\longrightarrow E_{1g}(R)+E_{2u}$	$\longrightarrow E_{1g}(R)+E_{2u}$
Deformationen:		
$2A_1'$ (R)	$\longrightarrow 2A_{1g}(R)+2B_{2u}$	$\longrightarrow 2A_g(R)+2B_u$
A_1''(i.a.)	$\longrightarrow B_{2g}+A_{1u}$	$\longrightarrow B_g+A_u(IR)$
A_2' (i.a.)	$\longrightarrow A_{2g}+B_{1u}$	$\longrightarrow A_g(R)+B_u$
A_2''(IR)	$\longrightarrow B_{1g}+A_{2u}(IR)$	$\longrightarrow B_g+A_u(IR)$
3E' (R/IR)	$\longrightarrow 3E_{2g}(R)+3E_{1u}(IR)$	$\longrightarrow 3E_{2g}(R)+3E_{1u}(IR)$
2E''(R)	$\longrightarrow 2E_{1g}(R)+2E_{2u}$	$\longrightarrow 2E_{1g}(R)+2E_{2u}$

In den Spektren der Ru-Verbindungen mit B = Mg, Co, Ni, Zn tritt an der hochfrequenten Flanke der r_A-Moden noch eine sehr schwache Schulter bzw. Bande auf, die im Falle der langsam abgekühlten Präparate mit B = Ni, Mg nicht mehr zu beobachten ist. Entsprechend ihrer Lage (vgl. Ramanspektrum von

$Ba_3MgRu_2O_9$) könnte sie auf eine Durchbrechung des Alternativverbots durch die höchstfrequente ramanaktive Schwingung zurückzuführen sein.

Im Bereich der Deformationsschwingungen ($\nu < 450\ cm^{-1}$) sind nach [65,66] vier Absorptionen zu erwarten. In allen Fällen lassen sich dort drei Banden auswerten (s. Tab. 27); versuchsweise könnte die bei $Ba_3CdRu_2O_9$ bei 205 cm^{-1} beobachtete Schulter und im Falle von $Ba_3MgRu_2O_9$ die bei 220 cm^{-1} auftretende Absorption der vierten Deformationsbewegung zugeschrieben werden. Ein weiteres Argument hierfür liefert auch die im Ramanspektrum von $Ba_3MgRu_2O_9$ bei ähnlicher Frequenz erscheinende Bande (225 cm^{-1}), was auf eine Zugehörigkeit zu $E'(IR,R) \rightarrow E_{2g}(R) + E_{1u}(IR)$ hinweist. Anstelle der 13 durch die Faktorgruppenanalyse geforderten ramanaktiven Moden enthält das mit Ausnahme des Gebiets von 550 - 450 cm^{-1} aufgenommene Ramanspektrum von $Ba_3MgRu_2O_9$ insgesamt elf Frequenzen; wie eine bereichsweise Betrachtung (vgl. Tab. 28) zeigt, wird neben sieben Deformations- und drei Valenzschwingungen (r_A) im Gebiet der inneren Valenzen (r_I) nur eine Absorption erhalten; während zwei weitere im meßtechnisch nicht zugänglichen Bereich zu erwarten wären.

4.2.4. Magnetische Messung an $Ba_3ZnRu_2O_9$

In $Ba_3ZnRu_2O_9$ kommen für magnetische Effekte allein die Ru^V-Ionen mit der Elektronenkonfiguration $4d^3(t_{2g}^3) - {}^4F$ in Frage; alle anderen die Verbindung aufbauenden Ionen sind diamagnetisch. Nach den Ergebnissen der röntgenographischen und schwingungsspektroskopischen Untersuchungen besetzen die Ru^V-Ionen die Zentren der flächenverknüpften Oktaeder in der $BaTiO_3$-Struktur; damit entstehen isolierte Ru_2O_9-Einheiten in denen entsprechend der Elektronenkonfiguration des Ru^V ($t_{2g}^3 e_g^o$) antiferromagnetische Kopplungen auftreten können. Solche werden in der Literatur für Verbindungen des Typs $Ba_3B^{II}Ru_2O_9$ (B^{II}= Mg, Ca, Sr, Cd [50]) beschrieben. Die $\chi_{mol} = f(T)$-Diagramme

in [50] durchlaufen nach einem steilen Anstieg ein flaches Maximum bei ungefähr 400 - 500 K ($T_{Néel}$).

Die Untersuchung an $Ba_3ZnRu_2O_9$ mit der Gouy-Methode (die Apparatur ist unter [67] beschrieben) im Bereich von 123 bis 403 K ergab eine ähnliche Temperaturabhängigkeit.

Die um die diamagnetischen Anteile (nach [68]) korrigierten Werte von χ_{mol} und μ_{eff} sind in Tab. 29 enthalten. Die graphische Darstellung $\chi_{mol} = f(T)$ (Abb. 39) zeigt entsprechend den unter [50] aufgeführten Diagrammen nach einem steilen Anstieg der χ_{mol}-Werte im Bereich von 123 - 243 K eine Abflachung der Kurve bei ~ 323 - 403 K; da die verwendete Apparatur eine Messung bei höheren Temperaturen nicht erlaubt, ist eine Angabe von T_N nicht möglich.

Abbildung 39 : $\chi_{Mol} = f(T)$-Diagramm für $Ba_3ZnRu_2O_9$

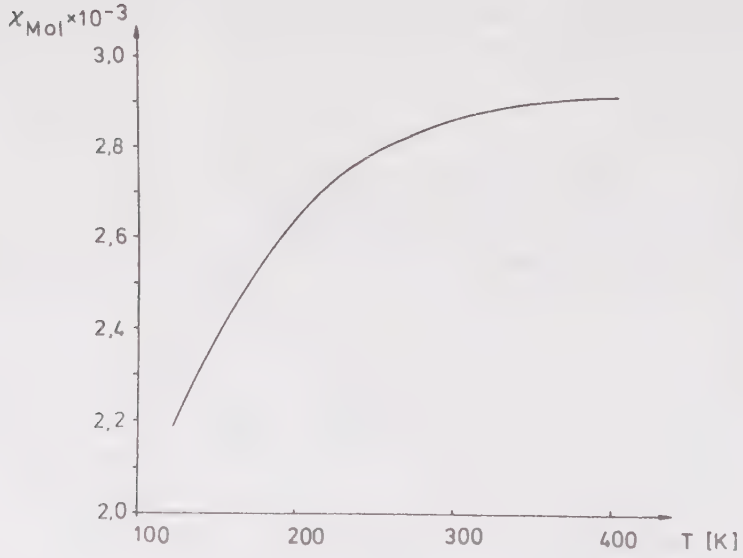


Tabelle 29 : χ_{Mol}- und μ_{eff}-Werte [B.M.] für $Ba_3ZnRu_2O_9$

T[K]	$\chi_{Mol} \cdot 10^{-3}$	μ_{eff} [B.M.]
123	2,202	1,47
143	2,333	1,64
163	2,466	1,79
183	2,552	1,93
203	2,653	2,08
223	2,697	2,20
243	2,761	2,32
263	2,792	2,43
273	2,818	2,48
283	2,807	2,52
303	2,849	2,63
323	2,863	2,72
343	2,907	2,83
373	2,871	2,93
403	2,904	3,06

4.2.5. Diskussion

Perowskite des Typs $Ba_3BM_2O_9$ (M = Ru mit B = Mg, Co, Ni, Zn, Cd; M = Ir mit B = Co, Ni) kristallisieren in der hexagonalen $BaTiO_3$-Struktur mit geordneter Verteilung der B- und M-Kationen über die Oktaederpositionen: Zwei M_2O_9-Gruppen sind über BO_6-Einzeloktaeder verbrückt (Verteilungsvorschlag 1 - s. unter 4.1. Abb. 33 und 34).

Nach den Ergebnissen der röntgenographischen Untersuchungen besitzen die Ir-Verbindungen stets deutlich größere c-Achsen als die entsprechenden Ruthenium-Perowskite. Da die Radien der fünfwertigen Edelmetallkationen nahezu gleich sind ($r_{Ru^{5+}}$ = 0,565 Å; $r_{Ir^{5+}}$ = 0,57 Å [57]) scheiden diese als Erklärung hierfür aus; doch kommt für die Deutung der Gitteraufweitung in c-Richtung der nach den Intensitätsberechnungen größere M-M-Abstand in den M_2O_9-Gruppen in Frage. Dieser Effekt tritt auch in Verbindungen des Typs $Ba_3B^{III}M_2^{IV/V}O_9$ (M = Ru, Ir) auf (s. dazu unter 4.3.3.).

Wie unter 4.2.1. angeführt, besitzen die Co-Perowskite sowie $Ba_3FeRu_2O_9$ im Verhältnis zu den Radien der zweiwertigen Ionen zu kleine Gitterkonstanten. Während in letzterem eine Erklärung hierfür in der von den anderen Verbindungen abweichenden Ladungsverteilung zu sehen ist (vgl. unter 4.3.), kann aufgrund der Redoxpotentiale (s. unter 4.2.1.) aus der Bestimmung des Oxydationsgrades im Falle der Co-Perowskite keine Entscheidung zwischen dem Vorliegen von Co^{2+} und Co^{3+} getroffen werden. Um die Möglichkeit einer abweichenden Ladungsverteilung zu prüfen, wurden Verbindungen der Zusammensetzungen $Ba_3Co_{3/4}Ru_{1/4}Ru_2O_9$ (I) und $Ba_3CoCo_{1/4}Ru_{7/4}O_9$ (II) dargestellt; beide Präparate erwiesen sich als röntgenographisch einheitlich; sie besitzen die Gitterkonstanten a = $5,74_6$ Å, c = $14,11_5$ Å (I) [1] bzw. a = $5,74_6$ Å, c = $14,11_0$ Å (II); in (II) sollte selbst bei Gegenwart von ausschließlich fünfwertigem

---

[1] Analysendaten: Ba [%]: 49,78 (ber.); 49,9 (gef.)
Oxydationsgrad, bezogen auf den Gesamtedelmetallgehalt: 5,67 (ber.); 5,65 (gef.)
Dichten: [g/cm^3]: $6,81_0$ (ber.); 6,65 (gef.)

Ru ein Teil des Kobalts in der dreiwertigen Oxydationsstufe vorliegen. Danach könnten auch in den Verbindungen mit einem Co:Ru-Verhältnis von 1:2 eine Abweichung von der Ladungsverteilung $Co^{2+}Ru_2^{5+}$ eine Rolle spielen. Wie jedoch Abb. 41 zeigt, fügen sich die Zellparameter von $Ba_3CoRu_2O_9$ im Unterschied zu denen von $Ba_3FeRu_2O_9$ nicht in die Reihe der Perowskite mit dreiwertigen B-Kationen ein, sondern besitzen hierfür zu grosse Werte; danach dürfte allenfalls ein Teil des Kobalts in der dreiwertigen Form zugegen sein.

Eine weitere Erklärung könnte im Vorliegen einer low spin-Konfiguration für Kobalt(II) gesehen werden (r_{Co}^{2+} (LS) = 0,65 Å [57]; ist in Abb. 36 zum Vergleich miteingezeichnet), doch sind hierfür die beobachteten Zellparameter wiederum zu groß, so daß wie z.B. unter [69] nur bei einem Teil der Co(II)-Jonen eine low spin-Konfiguration zu diskutieren wäre.

Die schwingungsspektroskopischen Untersuchungen bestätigen die 1:2 Ordnung zwischen B und M entsprechend dem Verteilungsvorschlag 1 (s. unter 4.1.)über die Oktaederzentren der hexagonalen $BaTiO_3$-Struktur. In keinem Fall wird die nach Modell 2 (s. unter 4.1.) zu erwartende Anzahl der Schwingungen gefunden.

Für $Ba_3FeRu_2O_9$ wird im Infrarotbereich eine kontinuierliche Absorption beobachtet (vgl. unter 4.2.3.), danach sollte diese Verbindung metallische Leitfähigkeit besitzen [70,71].

Eine weitergehende Diskussion findet sich zusammen mit den Verbindungen vom Typ $Ba_3B^{III}Ru_2O_9$ in Kapitel 4.3.3..

4.3. Verbindungen des Typs $Ba_3B^{III}Ru_2O_9$

Sauerstoffperowskite mit Seltenen Erden, Y und Ru auf den Oktaederplätzen sind für ein B:Ru-Verhältnis von 1:1 bereits in der Literatur enthalten [72,73]; im Verlaufe der vorliegenden Arbeit gelang es dagegen, Verbindungen mit einer 1:2-Verteilung von B:Ru darzustellen, und damit das Edelmetall mit einer gebrochenen Oxydationsstufe (= +4,5) in das Gitter einzuführen. Weitere Versuche ergaben, daß die M-Positionen solcher gemischtvalenter Edelmetallverbindungen außerdem durch Ir und Pt besetzt werden können [64,74-76].

4.3.1. Darstellung, Struktur und Analyse

Zur Darstellung der Verbindungen wurde das in einer Achatreibschale innig verriebene stöchiometrische Gemisch aus $BaCO_3$, $B_2^{III}O_3$ (B = La, Nd, Sm-Gd, Dy-Yb, Y) sowie Ru-Pulver an der Luft in Korundtiegeln zwischen 900°C und 1350°C in mehreren Intervallen geglüht (s. Tab. 30), dazwischen erneut fein verrieben und der Gang der Reaktion röntgenographisch verfolgt. Die so erhaltenen Präparate erwiesen sich als homogen und fielen jeweils als schwarze, leicht gesinterte Produkte an. Versuche zur Reindarstellung von Verbindungen mit B^{III} = Pr, Lu blieben erfolglos; als Hauptprodukt entstand jeweils eine Phase mit hexagonaler $BaTiO_3$-Struktur (B^{3+} = Pr: a = $5{,}88_6$ Å; c = $14{,}6_2$ Å [1]; Lu: a = $5{,}85_4$ Å; c = $14{,}4_1$ Å [2]). Die Ergebnisse der an den homogenen Präparaten durchgeführten Ba-Analysen sowie der Oxydationsgradsbestimmung von

---

1) Die Gitterkonstanten fallen deutlich kleiner aus, als bei Interpolation zwischen den Werten von B^{3+} = La und Nd (Reihe $Ba_3B^{III}Ru_2O_9$) zu erwarten wäre, so daß für Praseodym in der gebildeten Stapelvariante eine teilweise Oxydation zu Pr^{4+} zu diskutieren ist.

2) Die Zellabmessungen schließen an die Werte von $Ba_3YbRu_2O_9$ an.

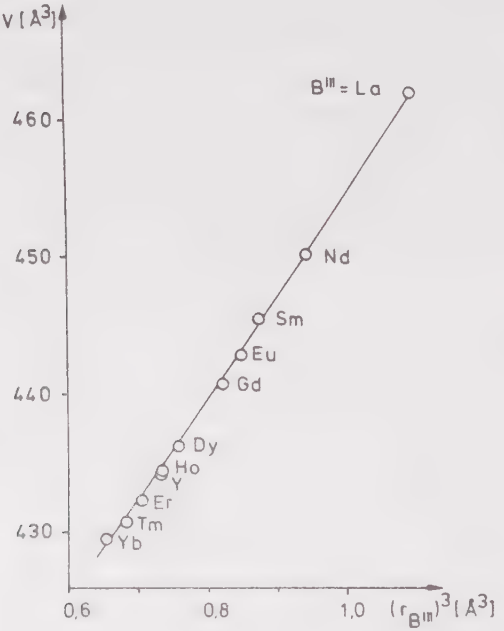
Tabelle 30 : Glühzeiten [Std.] und -temperaturen [°C], Gitterkonstanten [Å], Dichten [g/cm^3] und Analysendaten für $Ba_3B^{III}Ru_2O_9$-Verbindungen

B^{III}	900°	1050°	1200°	1300°	1350°	Gitterkonstanten a	Gitterkonstanten c	Dichte ber.	Dichte gef.	Ba [%] ber.	Ba [%] gef.	Oxydationsgrad Ru ber.	Oxydationsgrad Ru gef.
La		1x48		2x24	1x96	$5,95_7$	$15,04_0$	$6,44_5$	$6,2_3$	45,93	45,7		$4,5_4$
Nd	1x20				3x22	$5,93_4$	$14,76_5$	$6,65_6$	$6,4_4$	45,66	45,8		$4,4_8$
Sm		2x 9	4x27	5x32		$5,92_2$	$14,67_0$	$6,77_1$	$6,6_3$	45,35	45,5		$4,5_1$
Eu	1x70			1x44		$5,91_3$	$14,63_0$	$6,82_3$	$6,6_4$	45,27	44,9		$4,4_9$
Gd	1x70			1x44		$5,90_5$	$14,60_0$	$6,89_5$	$6,6_8$	45,01	44,7	+4,5	$4,5_4$
Dy	1x69			1x45		$5,88_8$	$14,53_0$	$7,00_8$	$6,7_9$	44,75	45,1		$4,5_4$
Ho	1x69			1x45		$5,88_2$	$14,50_0$	$7,05_6$	$6,8_0$	44,64	44,7		$4,5_3$
Er	1x55			3x50		$5,87_2$	$14,47_5$	$7,11_0$	$6,9_4$	44,52	44,4		$4,5_3$
Tm	1x55			3x50		$5,86_7$	$14,44_5$	$7,15_0$	$7,0_5$	44,44	44,6		$4,5_2$
Yb	3x 5		4x40	5x32		$5,86_2$	$14,43_5$	$7,19_8$	$6,9_2$	44,25	44,0		$4,5_3$
Y	2x33			3x20		$5,88_0$	$14,49_5$	$6,48_1$	$6,4_1$	48,64	48,4		$4,4_8$

Ruthenium stehen mit den berechneten Werten in guter Übereinstimmung (s. Tab. 30).

Die Zählrohraufnahmen zeigen das Linienmuster von Perowskiten mit hexagonaler $BaTiO_3$-Struktur und lassen bereits bei kleinen Winkelmarken eine $\alpha_1\alpha_2$-Aufspaltung erkennen (Gitterkonstanten s. Tab. 30). Die Zellvolumina sind linear von der dritten Potenz des B(III)-Ionenradius (nach [57]) abhängig (s. Abb. 40). Werden die Gitterkonstanten gegen $r_B{}^{III}$ aufgetragen, so ergibt sich für a eine lineare Beziehung, während das Gitter in c-Richtung für größere B(III)-Ionen deutlich aufgeweitet wird (s. Abb. 41). Die Zellparameter von $Ba_3FeRu_2O_9$ (s. unter 4.2.1.) und $Ba_3InRu_2O_9$ [76] fügen sich dabei in die Beziehungen für a und c ein, dagegen besitzt $Ba_3CoRu_2O_9$ (s. unter 4.2.) davon abweichende Gitterkonstanten. Danach ist eine Ladungsverteilung $Co^{3+}/Ru_2^{4,5+}$ wenig wahrscheinlich (vgl. unter 4.2.).

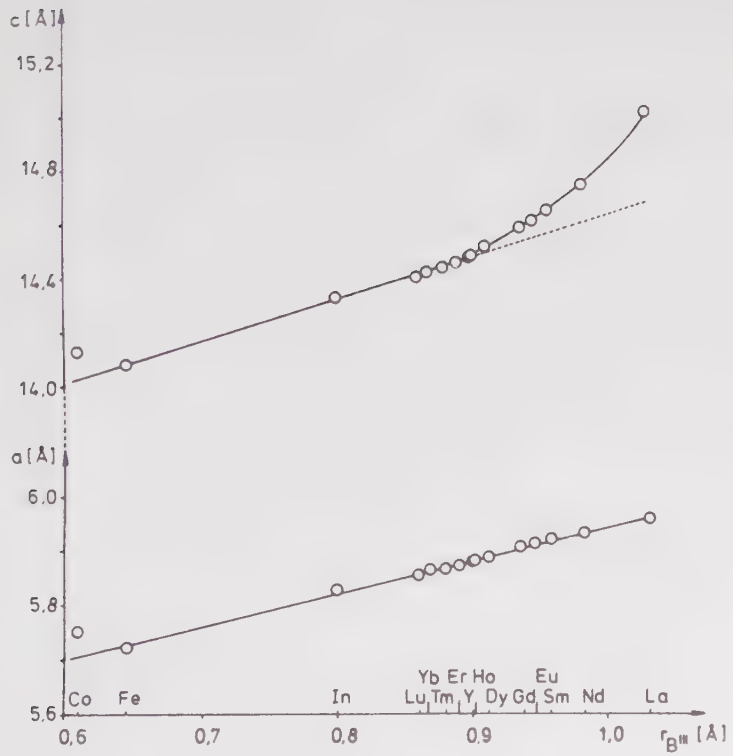
Abbildung 40 : Zellvolumina von Verbindungen des Typs $Ba_3B^{III}Ru_2O_9$ in Abhängigkeit von $(r_B{}^{III})^3$



Die Pyknometerdichten stimmen mit den für zwei Formeleinheiten pro Zelle berechneten Werten gut überein (vgl. Tab. 30).

Nach Intensitätsberechnungen am Beispiel von $Ba_3SmRu_2O_9$ [77] liegen in der Elementarzelle zwei Ru_2O_9-Gruppen vor, die Sm^{3+}-Jonen besetzen die ausschließlich eckenverknüpften Oktaeder der hexagonalen $BaTiO_3$-Struktur (R.G. $P6_3/mmc$ - D^4_{6h}; Ordnungsvariante 1 (vgl. Abb. 34 unter 4.1.)).

Abbildung 41 : Zellparameter von Verbindungen des Typs $Ba_3B^{III}Ru_2O_9$ in Abhängigkeit von $r_B{}^{III}$



4.3.2. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Die IR- und FIR-Spektren wurden im Bereich von 4000 bis 250 cm^{-1} bzw. 650 bis 50 cm^{-1} aufgenommen, die Bandenlagen sind in Tab. 31 verzeichnet und ein Teil der Spektren in Abb. 42 ausschnittsweise (900 - 50 cm^{-1}) dargestellt. Ramanspektren waren von den schwarzen Verbindungen nicht erhältlich.

Nach den Strukturuntersuchungen [77] sind die Perowskite vom Ordnungstyp 1 (s. unter 4.1.) und enthalten zwei Ru_2O_9-Einheiten in der Zelle (Faktorgruppenanalyse (k=0) s. Tab. 23). Die Abtrennung der Translationen der Ba- und B-Atome von den inneren Schwingungen geschieht entsprechend 4.2.3.. Damit ist die in allen Spektren auftretende Bandengruppe bei ~ 110 - 130 cm^{-1} der T(Ba) sowie eine Absorption bei ~ 200 cm^{-1} der $T(B^{III})$ zuzuschreiben; abweichend davon besitzt $T(Y^{III})$ eine Frequenz von ~ 240 cm^{-1} (s. z.B. unter [29,73]). In Tab. 31 sind die beobachteten Absorptionen entsprechend zugeordnet.

Im Bereich der inneren Ru_2O_9-Schwingungen treten mit bis zu zehn Banden mehr Frequenzen auf als nach dem Ergebnis der Faktorgruppenanalyse für die Raumgruppe $P6_3/mmc - D^4_{6h}$ zu erwarten sind. In den Spektren läßt sich jedoch eine gröbere Aufteilung vornehmen: Es wird stets eine frequenzhöhere (> 400 cm^{-1}) und -niedere Bandengruppe (< 400 cm^{-1}) beobachtet, (s. Abb. 42). Wie ein Vergleich mit den unter 4.2. besprochenen isostrukturellen Rutheniumverbindungen zeigt, sind in ersterer im wesentlichen die Valenz- und in letzterer die Deformationsschwingungen angesiedelt; sie werden daher versuchsweise mit ν ($2M_2O_9$) und δ ($2M_2O_9$) bezeichnet. Dabei sind im vorliegenden Falle die Valenzschwingungen nicht mehr in r_A- und r_I-Bereichen getrennt zu beobachten; ihre Anzahl von bis zu sechs Komponenten deutet auf eine Erniedrigung der lokalen Punktsymmetrie hin.

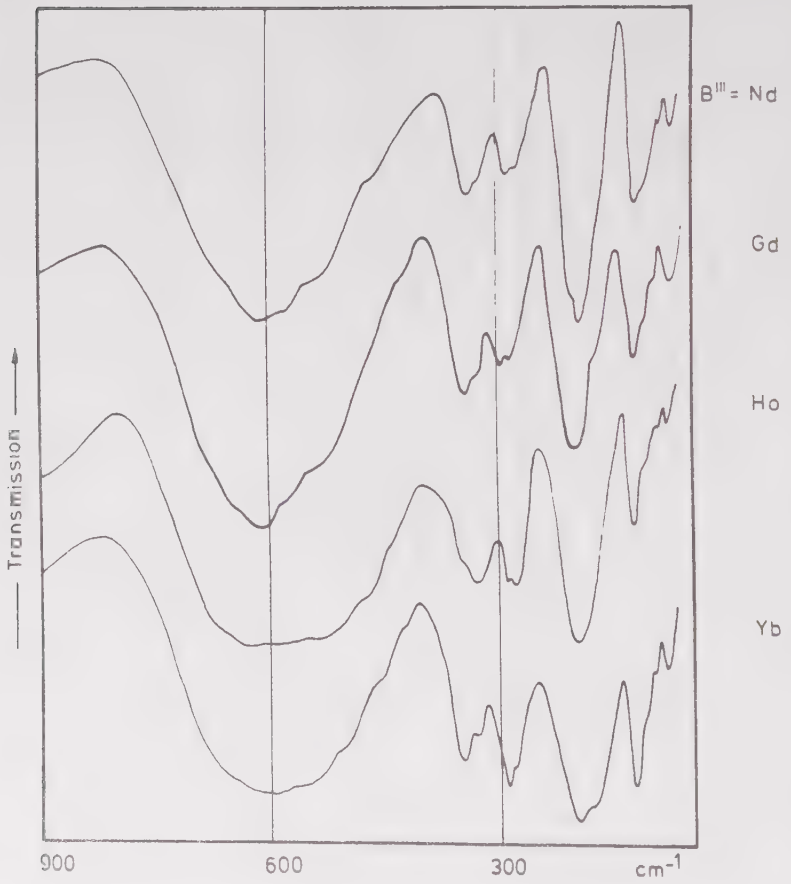
Hierfür spricht auch das Auftreten einer schwachen und einer mittelstarken Bande bei ~ 95 cm^{-1} bzw. ~ 75 - 80 cm^{-1}, die in den Spektren der Ru^V-Verbindungen (vgl. unter 4.2.)

Tabelle 31 : Bandenlagen [cm^{-1}] und -zuordnungen für $Ba_3B^{III}Ru_2O_9$-Verbindungen

B^{III}	ν($2M_2O_9$)						δ($2M_2O_9$)				T (B^{III})		T (Ba)		R(M_2O_9)	
La	670sh	600vst	580st	560sh	500m	470sh	335st	325sh	280st		195vst	170m	115vst		95sh	75w
Nd	660sh	615vst	580sh	550sh		470sh	335st	325sh	290st	280sh	205sh	195vst	120st	110sh	90vw	75m
Sm	650sh	620vst	585sh	550sh		475sh	335st		300st	290sh	200vst	180sh	125st	110sh	95vw	75m
Eu	650sh	620vst	580sh	550sh	505sh	460sh	340sh	330st	295st	285sh	200vst		120st	110sh	95vw	75m
Gd	645sh	625vst	580sh	545sh		470sh	340st	330sh	295st	285sh	200vst	190sh	120st	110sh	95vw	75m
Dy	650sh	620vst	580sh	550sh	500sh	460sh	350sh	340st	295st	285sh	200vst	185sh	125st	110sh	95w	80m
Ho	655sh	620vst	590sh	535sh		480sh	345sh	330st	290sh	280st	200vst		125st	115sh	95w	80m
Er	650sh	620vst	575sh	550sh	510sh	460sh	345sh	330st	300sh	290st	200vst		125st	110sh	95w	80m
Tm	645sh	600vst,b		545sh	495sh	450sh	350sh	330st	295st		195vst	180sh	125st	115sh	95w	80m
Yb	645sh	590vst,b		550sh	505sh	450sh	350st	330sh	290st	280sh	200vst	180sh	125st	110sh	95w	80m
Y	650sh	620vst	590sh	550sh	470sh	450sh	350sh	330st	290st		245vst	200sh	130vst		95w	80m

fehlen und versuchsweise den Rotationen von M_2O_9-Gruppen erniedrigter Symmetrie zugeschrieben werden (vgl. Tab. 31).

Abbildung 42 : IR- und FIR-Spektren von Verbindungen des Typs $Ba_3B^{III}Ru_2O_9$



4.3.3. Diskussion

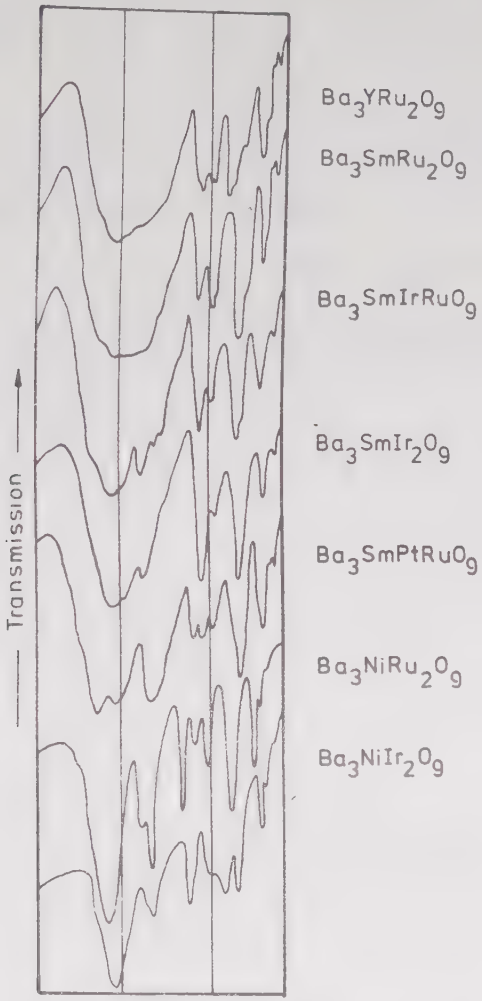
Edelmetallperowskite vom Typ $Ba_3B^{3+}M_2^{4,5+}O_9$ kristallisieren mit B^{3+} = Seltenes Erd, La, Y, In in einer 1:2 geordneten hexagonalen $BaTiO_3$-Struktur und konnten bisher für folgende M_2-Kombinationen erhalten werden: Ru_2, IrRu, Ir_2 und PtRu [64,74-77]. Sie verfügen für gleiches B^{3+} jeweils über praktisch dieselben a-Abmessungen - was aufgrund der ähnlichen Radien der vier- und fünfwertigen Edelmetallionen [57] verständlich ist - während c in der angegebenen Folge steigt. Dieser Gang steht in Beziehung mit der Zahl der für die vier M-Ionen pro Zelle zur Verfügung stehenden d-Elektronen (low spin-Konfiguration) sowie dem Besetzungsgrad der entsprechenden Orbitale: Zunahme von c bzw. der Zelldimensionen mit sinkender Zahl an ungepaarten Elektronen [75]. Die gleiche Abhängigkeit ergibt sich bei den isotypen Verbindungen mit fünfwertigen Edelmetallionen, $Ba_3B^{2+}M_2^{5+}O_9$ (M^{5+} = Ru, Ir; z.B. $Ba_3NiRu_2O_9$: a = $5,74_5$ Å; c = $14,0_{95}$ Å; $Ba_3NiIr_2O_9$: a = $5,76_2$ Å; c = $14,2_{95}$ Å (s. unter 4.2.). Im Vergleich zu den entsprechenden Reihen $Ba_3B^{3+}M_2^{4,5+}O_9$ fällt das Zellvolumen bzw. c für gleichen mittleren B-Radius geringer aus (z.B. $Ba_3CdRu_2^{5+}O_9$ ($r_{Cd^{2+}}$ = 0,95 Å): a = $5,87_6$ Å; c = $14,4_9$ Å (s. unter 4.2.); $Ba_3EuRu_2^{4,5+}O_9$ ($r_{Eu^{3+}}$ = $0,94_7$ Å): a = $5,91_3$ Å; c = $14,6_3$ Å). Dieser Effekt ist zu erwarten, weil nicht nur das kleinere M^{5+} ausschließlich vorhanden ist, sondern auch die pro Zelle zur Verfügung stehende Zahl an ungepaarten d-Elektronen jeweils höher ist.

Sowohl die Verbindungen $Ba_3B^{3+}M_2^{4,5+}O_9$ als auch $Ba_3B^{2+}M_2^{5+}O_9$ sind schwarz, da sie jedoch im gesamten Bereich stets gut aufgelöste IR-Spektren aufweisen, kann keine metallische Leitfähigkeit vorliegen, denn für diesen Fall sollte eine kontinuierliche Absorption wie in $Ba_3FeRu_2O_9$ (vgl. unter 4.2.3.) beobachtbar sein [70,71]. Ein Vergleich der IR-Spektren untereinander ergibt für den $\nu(2M_2O_9)$-Bereich in der Reihe $Ba_3B^{3+}Ru_2^{4,5+}O_9 \longrightarrow Ba_3B^{3+}(IrRu)^{4,5+}O_9 \sim Ba_3B^{3+}Ir_2^{4,5+}O_9 \longrightarrow Ba_3B^{3+}(PtRu)^{4,5+}O_9 \longrightarrow Ba_3B^{2+}Ir_2^{5+}O_9 \sim Ba_3B^{2+}Ru_2^{5+}O_9$ eine zunehmend bessere Auflösung in einen höher- und niederfrequenten Bereich (d.h. eine Auftrennung

der Metall-Sauerstoff-Schwingungen in solche zu terminalen und andere zu verbrückenden Sauerstoffionen; s. Abb. 43). Zur Deutung könnte zunächst versucht werden, die Strukturierung im $\nu(2M_2O_9)$-Gebiet mit der pro M_2O_9-Gruppe zur Verfügung stehenden Zahl an ungepaarten d-Elektronen in Beziehung zu setzen: In der Reihe $Ba_3B^{3+}Ru_2O_9 \longrightarrow Ba_3B^{3+}IrRuO_9 \longrightarrow Ba_3B^{3+}Ir_2O_9$, $Ba_3B^{3+}PtRuO_9$ nimmt die Zahl an ungepaarten d-Elektronen ab ($Ru_2^{4,5+}O_9$: 5; $(IrRu)^{4,5+}O_9$: 4; $Ir_2^{4,5+}O_9$ und $(PtRu)^{4,5+}O_9$ je 3), so daß eine sinkende Elektronenzahl die bessere Separation zur Folge hätte. Diese Erklärung scheidet jedoch aus, da dann für die Verbindungen mit fünfwertigen M-Ionen, $Ba_3B^{2+}M_2^{5+}O_9$ (M = Ru, Ir) - wegen der noch höheren Zahl an ungepaarten d-Elektronen pro M_2O_9-Gruppe ($Ru_2^{5+}O_9$: 6; $Ir_2^{5+}O_9$: 4) eine stärkere Überlagerung als bei den Verbindungen $Ba_3B^{3+}M_2^{4,5+}O_9$ (für gleiches M) zu erwarten wäre; aus dem Experiment geht aber genau der gegenteilige Effekt hervor. (Die Annahme der unwahrscheinlicheren high spin-Konfiguration, welche darüberhinaus nicht in der Lage wäre, die Abhängigkeit der Zelldimensionen von der pro Zelle zur Verfügung stehenden d-Elektronenzahl zu deuten (s.o.) liefert ebenfalls keine Erklärung). Dagegen besteht zwischen den beobachteten M-M-Abständen innerhalb der M_2O_9-Gruppen und der Strukturierung des $\nu(2M_2O_9)$-Bereichs ein Zusammenhang (vgl. die Werte in Tab. 32); je höher die M-M-Abstände liegen, umso vollständiger ist die Auftrennung. In den Reihen $Ba_3B^{3+}M_2^{4,5+}O_9$ steigen die M-M-Distanzen für gleiches B^{3+} in der Folge $M_2 = Ru_2 \rightarrow IrRu \rightarrow Ir_2 \rightarrow PtRu$. Für die Stapelvarianten mit fünfwertigen M-Ionen $Ba_3B^{2+}M_2^{5+}O_9$, werden im Vergleich dazu stets höhere M-M-Abstände gefunden.

Auf die verschiedenen Gruppen an isotypen Stapelvarianten $Ba_3B^{3+}M_2^{4,5+}O_9$ und $Ba_3B^{2+}M_2^{5+}O_9$ treffen damit übereinstimmend folgende Betrachtungen zu: Für gleichen mittleren B-Radius nehmen die Zellvolumina bzw. die c-Abmessungen mit steigender Zahl der pro Zelle zur Verfügung stehenden von den M-Ionen gelieferten, ungepaarten d-Elektronen ab. Zwischen der Anzahl an d-Elektronen und den M-M-Abständen innerhalb der M_2O_9-Gruppen, sowie dem Schwingungsverhalten

Abbildung 43 : IR- und FIR-Spektren von Verbindungen des Typs $Ba_3BM_2O_9$



dieser Einheiten, besteht dagegen kein Zusammenhang. Damit sind die d-Elektronen als dem Gitter in seiner Gesamtheit zugehörig zu betrachten; sie können dagegen nicht in einem Teil - nämlich innerhalb von M-M-Bindungen - lokalisiert sein, da für diesen Fall die M-M-Abstände mit steigender

Zahl an ungepaarten Elektronen sinken müßten und die Frequenzen innerhalb der M_2O_9-Gruppen einen dementsprechenden Gang aufweisen sollten.

Tabelle 32 : Beobachtete M-M-Abstände [Å]

$Ba_3B^{3+}M_2^{4,5+}O_9$			$Ba_3B^{2+}M_2^{5+}O_9$	
$Ba_3SmRu_2O_9$	[77] :	$2,58_3$	$Ba_3MgRu_2O_9$ (s.unter 4.2.):	$2,66_9$
$Ba_3InRu_2O_9$	[76] :	$2,58_2$		
$Ba_3SmIrRuO_9$	[77] :	$2,59_3$		
$Ba_3SmIr_2O_9$	[64] :	$2,72_1$	$Ba_3NiIr_2O_9$ (s.unter 4.2.):	$2,75_9$
$Ba_3YIr_2O_9$	[64] :	$2,63_3$		
$Ba_3YPtRuO_9$	[75] :	$2,67_6$		

4.4. Verbindungen des Typs $Ba_3BTi_2O_9$ (B = Ru, Ir)

Im hexagonalen $BaTiO_3$-Gitter kann ein Teil von Ti(IV) durch die vierwertigen Edelmetallkationen (Ru(IV), Rh(IV) und Ir(IV) [78,79]) ersetzt werden. Dabei zeigte sich [78], daß allein ein B:Ti-Verhältnis von 1:2 homogene Produkte liefert. Nach Intensitätsberechnungen [78] an $Ba_3IrTi_2O_9$ sind die eckenverknüpften Einzeloktaeder mit Ti besetzt, während die über gemeinsame Flächen verbundenen Oktaeder zur Hälfte Ir und Ti enthalten.
Wie magnetische Untersuchungen [51,78] an den Perowskiten ergaben, liegen in der Elementarzelle zwei isolierte BO_6-Oktaeder vor [51], die mit je einem TiO_6-Oktaeder über eine gemeinsame Fläche und mit drei über Ecken verknüpft ist (Verteilungsvorschlag 2, s. unter 4.1.).

Die Verbindungen waren für die vorliegende Arbeit von Interesse, da sie vierwertige Kationen enthalten, so daß das Oktaedergerüst bezüglich seiner Schwingungen als eine Gesamtheit zu betrachten ist, und im Gegensatz zu isotypen Stapelvarianten mit niedrig geladenen B-Ionen ($Ba_3B^{II}M_2^{V}O_9$; $Ba_3B^{III}M^{IV/V}O_9$) keine Separation von einzelnen Gruppen im Kristallverband möglich sein sollte.

4.4.1. Darstellung, Struktur und Analyse

Zur Darstellung der Verbindungen $Ba_3RuTi_2O_9$ und $Ba_3IrTi_2O_9$ wurde das in einer Achatreibschale innig verriebene stöchiometrische Gemisch aus $BaCO_3$, TiO_2 (Anatas) sowie Ru- bzw. Ir-Pulver an der Luft während mehrerer Heizintervalle geglüht (Glühzeiten und -temperaturen s. Tab. 33), dazwischen erneut fein verrieben und der Fortgang der Reaktion röntgenographisch verfolgt. Die Präparate erwiesen sich als homogen, sie fielen als schwarze, leicht gesinterte Pulver an. Die Ergebnisse der analytischen Bestimmung des Barium-Gehalts sowie des mittleren Oxydationsgrades stehen in guter Übereinstimmung mit den berechneten Werten.

Tabelle 33 : Glühzeiten [Std.] und -temperaturen [°C] sowie Gitterkonstanten [Å], Dichten [g/cm^3] und Analysendaten für $Ba_3BTi_2O_9$ (B = Ru, Ir)

B	1100°C	1200°C	Gitterkonstanten	Dichte ber.	Dichte gef.	Ba [%] ber.	Ba [%] gef.	Oxydationsgrad B ber.	Oxydationsgrad B gef.	Literatur
Ru	3x16	2x17	$a = 5{,}71_9$ $c = 14{,}01_5$	$6{,}29_8$	$6{,}1_3$	54,73	54,3	4,00	4,04	a = 5,74 c = 14,1 [79]
Ir	3x16	2x17	$a = 5{,}73_9$ $c = 14{,}09_0$	$6{,}97_4$	$6{,}8_1$	49,03	48,9	4,00	3,99	a = 5,74 c = 14,2 [78,79]

Die Zählrohraufnahmen zeigen das Linienmuster der hexagonalen $BaTiO_3$-Struktur mit $\alpha_1\alpha_2$-Aufspaltung der Reflexe. Langsames Abkühlen (100°C/24 Std.) von der Reaktionstemperatur auf 500°C ergab keine Veränderungen. Die Gitterkonstanten sind in Tab. 33 enthalten und den der Literatur entnommenen Parametern gegenübergestellt. Die Pyknometerdichten stimmen mit den für zwei Formeleinheiten pro Zelle berechneten Werten gut überein (s. Tab. 33).

4.4.2. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Die IR- und FIR-Spektren wurden von 4000 bis 250 cm^{-1} bzw. 650 bis 50 cm^{-1} aufgenommen. Ramanspektren waren von den schwarzen Verbindungen nicht erhältlich. Die Bandenlagen sind in Tab. 34 verzeichnet und die Spektren ausschnittsweise in Abb. 44 dargestellt.

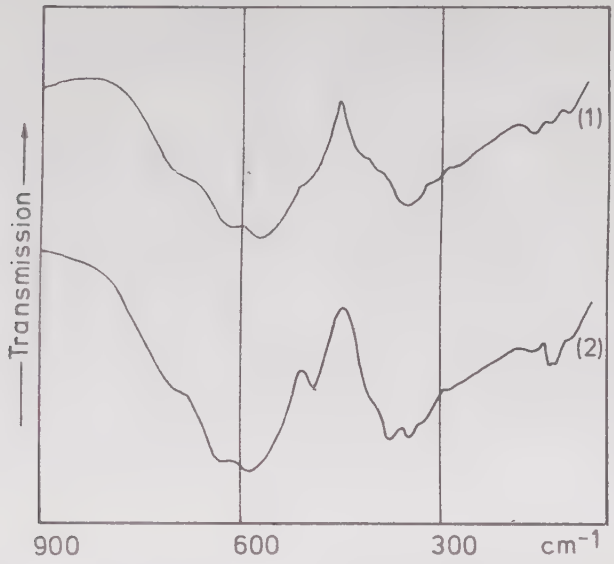
Im Gegensatz zu den bisher besprochenen Fällen, in denen die Oktaederpositionen der hexagonalen $BaTiO_3$-Struktur neben hochgeladenen M-Kationen auch noch niedrig geladene B-Jonen enthielten, deren Translationen zu separieren waren, liegt in den Verbindungen des Typs $Ba_3BTi_2O_9$ (B = Ru, Ir) ein vernetztes Gerüst vor, das ausschließlich hochgeladene Jonen in den Oktaederzentren enthält, von dessen Schwingungen allein die Moden der zwölffach koordinierten Ba-Atome abgetrennt werden können. Weil keine isolierten Metall-Sauerstoff-Polyeder zugegen sind, bleibt auch deren Rotation und Translation (mit Ausnahme des akustischen Zweiges) verhindert.

Ein Einfluß der Kationenverteilung über die Oktaederpositionen auf die Schwingungsspektren ist aufgrund der vergleichbaren Abstände von Ti(IV), Ru(IV) bzw. Ir(IV) zum Sauerstoff nicht zu erwarten. Daneben sollten wegen der geringen Abhängigkeit der Frequenzen von den Metallmassen in den Spektren weder die Ru- und Ti- bzw. Ir- und Ti-Oktaeder getrennt zu beobachten sein.

Tabelle 34 : Bandenlagen [cm^{-1}] und -zuordnung für $Ba_3BTi_2O_9$ (B = Ru, Ir)

B	← $\nu_{(ass)}$ →				← $\delta_{(ass)}$ →					← T(Ba) →			
Ru	660sh	610sh	570vst	515sh	420sh	390sh	350st	325sh	290sh	165m	140sh	115sh	
Ir	680sh	625sh	585vst	490st	410sh	375st	345st	330sh	295sh	180m	135st	130sh	115sh

Abbildung 44 : IR- und FIR-Spektren von Verbindungen des Typs $Ba_3BTi_2O_9$ (B^{IV} = Ru (1) bzw. Ir (2))



Eine Faktorgruppenanalyse (k = 0 [5-7]) für die R.G. $P6_3/mmc$ findet sich in Tab. 35. Die akustischen Schwingungen und die Translationen der Ba-Atome (T(Ba)) werden dort in üblicher Weise von den inneren Moden des Oktaedergerüsts abgetrennt. Die T(Ba) erscheint in den IR-Spektren von Perowskiten bei 100 - 150 cm^{-1} [8], die dort auftretenden zwei ($Ba_3RuTi_2O_9$) bzw. drei ($Ba_3IrTi_2O_9$) Absorptionen wurden dementsprechend zugeordnet (s. Tab. 33). Dagegen muß offenbleiben, ob eine bei 165 cm^{-1} (B^{IV} = Ru) bzw. 180 cm^{-1} (B^{IV} = Ir) zu beobachtende Bande ebenfalls den Ba-Translationen oder dem sich nach höheren Frequenzen anschließenden Bereich der Deformationsschwingungen ($\delta_{(ass)}$) zuzurechnen ist. Letztere sowie die Valenzmoden ($\nu_{(ass)}$) konnten durch Vergleich mit anderen Perowskiten (vgl. z.B. [8]) zugeordnet werden (s. Tab. 33). Danach weisen die IR-Spektren im Bereich der inneren Schwingungen neun bzw. (bei Hinzunahme der Absorptionen bei

165 cm^{-1} (B^{IV} = Ru) und 180 cm^{-1} (B^{IV} = Ir)) zehn Banden auf und stehen somit mit dem Ergebnis der Faktorgruppenanalyse (zehn IR-aktive Rassen; s. Tab. 35) in Einklang.

Tabelle 35 : Faktorgruppenanalyse für 6L-$BaTiO_3$
($R.G.\ P6_3/mmc - D^4_{6h}$)

	A_{1g} (R)	A_{2g}	B_{1g}	B_{2g}	E_{1g} (R)	E_{2g} (R)	A_{1u}	A_{2u} (IR)	B_{1u}	B_{2u}	E_{1u} (IR)	E_{2u}
tot	5	2	6	1	6	8	1	7	2	6	9	7
%												
Transl.Ba in 4f	1		1		1	1		1		1	1	1
Transl.Ba in 2b			1			1		1			1	
Transl.gitter								1^{A} 1)			1^{A} 1)	
int	4	2	4	1	5	6	1	4	2	5	6	6

1) A = Akustischer Zweig

4.5. Verbindungen des Typs $Ba_3B^{II}Sb_2O_9$

Sauerstoffperowskite der Zusammensetzung $Ba_3BSb_2O_9$ mit B = Mg, Sr, Ba, Co, Ni, Cu kristallisieren nach Literaturangaben in der hexagonalen $BaTiO_3$-Struktur (s. Abb. 33 unter 4.1.) mit zwei Sb_2O_9-Einheiten in der Elementarzelle (R.G. $P6_3/mmc$ - D^4_{6h}; Verteilungsvorschlag 1, s. unter 4.1., Abb. 34; B = Mg, Co, Cu, Sr, Ba [80]; B = Ni [80,81]). Daneben wird für die Verbindungen mit B = Ni, Cu auch die Ordnungsvariante 2 (s. unter 4.1., Abb. 34; R.G. $P6_3mc$ - C^4_{6v}) mit $BSbO_9$ -Gruppen und SbO_6-Einzeloktaedern in der Zelle vorgeschlagen [36, 82].

Gegenstand der vorliegenden Untersuchung war neben Versuchen zur Darstellung neuer Sb-Verbindungen mit der hexagonalen $BaTiO_3$-Struktur eine Klärung der Kationenverteilung über die Oktaederzentren herbeizuführen.

4.5.1. Darstellung, Struktur und Analyse

Zur Darstellung der Verbindungen des Typs $Ba_3B^{II}Sb_2O_9$ wurde das in einer Achatreibschale innig verriebene stöchiometrische Gemisch aus $BaCO_3$, $B^{II}CO_3$ (B^{II} = Ca, Sr, Cd), $B^{II}O$ (B^{II} = Mn, Ni, Cu, Zn), $Mg(OH)_2$, Fe_2O_3 bzw. Co_3O_4 sowie Sb_2O_3 an der Luft in Korundtiegeln während mehrerer Heizperioden geglüht (s. Tab. 36), dazwischen erneut fein verrieben und der Fortgang der Reaktion röntgenographisch verfolgt. Die nach den in Tab. 36 angeführten Bedingungen erhaltenen Präparate erwiesen sich als röntgenographisch einheitlich, sie fielen als leicht gesinterte Pulver an.

Während die Verbindungen mit B = Mn, Cu, Co eine erd-, oliv- bzw. graubraune Farbe besitzen, erweist sich $Ba_3NiSb_2O_9$ als pastellgelb; bzw. die Perowskite mit B = Mg, Sr, Ba, Zn sind weiß.

Die beiden Stapelvarianten $Ba_3MgSb_2O_9$ und $Ba_3NiSb_2O_9$ wurden außerdem aus $BaCO_3$ und den Trirutilen $MgSb_2O_6$ bzw. $NiSb_2O_6$ [1] durch Glühen (jeweils 2 Std. 800°C, 84 Std. 1000°C, 54 Std. 1100°C; die Ni-Verbindung benötigte zur Homogenisierung eine weitere Glühzeit von 112 Std. bei 1200°C) dargestellt. Die so erhaltenen Präparate zeigen keine Unterschiede zu den nach den in Tab. 36 angegebenen Bedingen erhaltenen Verbindungen aus $BaCO_3$, $Mg(OH)_2$ bzw. NiO und Sb_2O_3. Auch ein langsames Abkühlen (um 100°C pro Tag) der homogenen Präparate (B = Mg, Ni) von der Reaktionstemperatur auf 500°C ergab keine Veränderungen.
Die Ergebnisse der analytischen Bestimmung des Barium- und Antimongehalts stehen in guter Übereinstimmung mit den berechneten Werten (s. Tab. 36).

Die Zählrohraufnahmen der jeweils gut kristallisierten Verbindungen weisen bei höheren Winkelmarken eine $\alpha_1\alpha_2$-Aufspaltung auf und zeigen das Linienmuster der hexagonalen $BaTiO_3$-Struktur.

Die Gitterkonstanten sind in Tab. 36 zusammengestellt und mit den vorhandenen Literaturwerten [36,80-82] verglichen. Die hier erhaltenen Daten stehen mit den dort zitierten neueren Angaben für B = Ni, Cu [36,82] in Einklang, während sie gegenüber den für B = Mg, Co, Ni, Cu unter [80] angegebenen Parameter Abweichungen aufweisen. Die nach [81] an $Ba_3NiSb_2O_9$ aus Neutronenuntersuchungen bei 4,2 K erhaltenen Gitterkonstanten liegen erwartungsgemäß etwas tiefer als die in der vorliegenden Arbeit bei Zimmertemperatur bestimmten Zellachsen. Die Pyknometerdichten stimmen mit den aus Röntgendaten erhaltenen Werten für zwei Formeleinheiten pro Zelle gut überein.

---

[1] aus $Mg(OH)_2$ bzw. NiO und Sb_2O_3 durch dreitägiges Glühen bei 850°C dargestellt; für $MgSb_2O_6$ folgte eine weitere Heizperiode bei 900°C (1 Tag)

Tabelle 36 : Glühtemperaturen [°C] und -zeiten [Std.] sowie B^{II}-Radien (nach [57]) [Å], Gitterkonstanten [Å], Dichten [g/cm³] und Analysendaten von $Ba_3BSb_2O_9$-Verbindungen

B^{II}	$r_{B^{II}}$	1000°	1100°	1150°	1200°	a	c	Dichte ber.	Dichte gef.	Ba [%] ber.	Ba [%] gef.	Sb [%] ber.	Sb [%] gef.	Literaturangaben a	Literaturangaben c	
Mg	0,720		4x20	2x45	2x45	$5,84_8$	$14,42_5$	$6,40_4$	$6,3_3$	50,01	49,4	29,56	29,1	5,83	14,26	[80]
Mn	0,830		5x25			$5,90_3$	$14,60_0$	$6,44_0$	$6,2_5$	48,22	47,7	28,50	28,2		-	
Co	0,745		3x21			$5,85_8$	$14,46_5$	$6,63_2$	$6,4_4$	48,00	47,9	28,37	28,3	5,84	14,35	[80]
Ni	0,690	2x20	2x21			$5,83_4$	$14,39_5$	$6,71_7$	$6,5_9$	48,01	47,7	28,37	28,0	5,82	14,25	[80]
														$5,81_8$	$14,36_0$ [1]	[81]
														$5,83_7$	$14,39_2$	[36]
Cu	0,73		8x25			$5,80_6$	$14,32_0$	$6,85_6$	$6,6_6$	47,74	47,2	-		$5,80_9$	$14,32_1$	[82]
														5,82	14,22	[80]
Zn	0,74		3x21			$5,86_1$	$14,45_0$	$6,68_1$	$6,5_2$	47,64	47,2	28,15	28,0		-	
Sr	1,18		4x18	2x45	2x45	2)										
Ba	1,35		2x20			2)										

1) Gitterkonstanten bei 4,2 K (Neutronenuntersuchungen)

2) s. Text

Für die Verbindung mit B^{II} = Ba wird eine orthorhombische Struktur gefunden (a = $6{,}09_7$ Å (~ a_{hex}), b = $10{,}6_2$ Å (~ $a_{hex} \cdot \sqrt{3}$), c = $16{,}0_9$ Å (~ c_{hex}))[1]. Der mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle berechneten Röntgendichte von $5{,}97_4$ g/cm^3 steht ein experimentell bestimmter Wert von $5{,}7_5$ g/cm^3 gegenüber.

Die an mehreren Präparaten der Zusammensetzung $Ba_3SrSb_2O_9$ erhaltenen Zählrohraufnahmen lassen sich triklin indizieren (a = $6{,}08_5$ Å, b = $10{,}5_4$ Å, c = $15{,}2_5$ Å, α = 91°, β = 92°, γ = 90°[2]; die Dichte (4 Formeleinheiten pro Zelle) beträgt $6{,}02_9$ g/cm^3 (ber.) und $5{,}8_4$ g/cm^3 (gef.).

Ansätze der Zusammensetzung $Ba_3CaSb_2O_9$ und $Ba_3FeSb_2O_9$ weisen zwar ein Röntgendiagramm mit dem Interferenzmuster der hexagonalen $BaTiO_3$-Struktur auf, doch sind daneben noch Reflexe von Verunreinigungen enthalten. Im Falle von $Ba_3CdSb_2O_9$ entstehen mehrere Phasen nebeneinander, so daß kein Indizierungsversuch unternommen wurde.

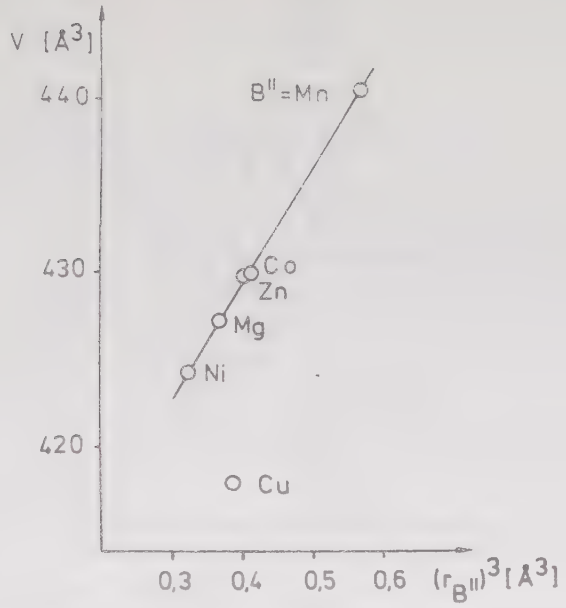
Die Zellvolumina der homogenen Verbindungen mit B^{II} = Ni, Mg, Co, Zn, Mn stehen in einer linearen Abhängigkeit von $r_{B^{II}}^3$ (Radien nach [57]; s. Abb. 45). Dagegen fällt das Volumen von $Ba_3CuSb_2O_9$ (V = 418,05 Å^3) wie auch die in Abb. 46 enthaltenen Gitterkonstanten a und c gegenüber den interpolierten Werten zu klein aus. Die Zellparameter zeigen (s. Abb. 46) für B^{II} = Ni, Mg, Co, Zn, Mn im Falle von a eine lineare Beziehung (allein $Ba_3CoSb_2O_9$ besitzt dabei eine geringfügig kleinere a-Achse; vgl. hierzu Abschnitt 4.7.), während für c eine Aufweitung bei größer werdenden B-Kationen zu beobachten ist.

---

1) Literaturdaten [80]: Hexagonal; a = 6,09 Å, c = 15,9 Å

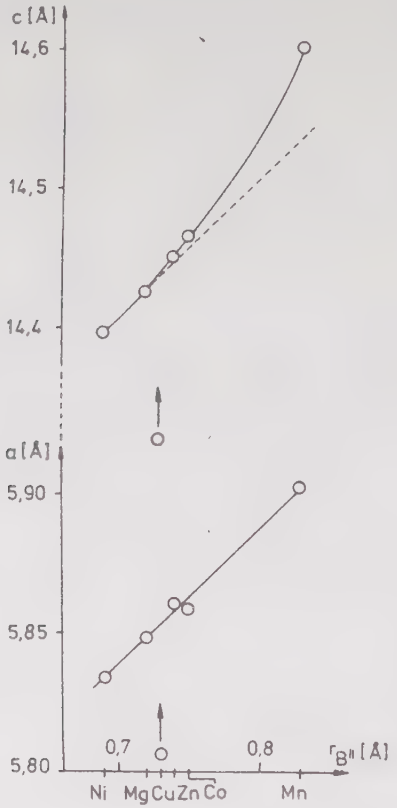
2) Literaturdaten [80]: Hexagonal; a = 6,15 Å, c = 15,6 Å

Abbildung 45 : Zellvolumina von Verbindungen des Typs $Ba_3B^{II}Sb_2O_9$ in Abhängigkeit von $(r_B{}^{II})^3$



Für $Ba_3MgSb_2O_9$ wurden Intensitätsberechnungen durchgeführt (vgl. hierzu 4.2.2.). Es fanden alle beobachteten Reflexe bis $2\theta = 96^\circ$ sowie die berechneten mit einer Gesamtintensität ≥ 1 Verwendung. Dabei ergab sich für die unter 4.1. (s. Abb. 34) beschriebenen Verteilungsmodelle von B und M über die Oktaederzentren der hexagonalen $BaTiO_3$-Struktur mit idealen Lageparametern (s. unter 4.1., Tab. 22) und einem Temperaturfaktor B = 0 für alle Atome R' zu 26,7 % (R.G. $P6_3/mmc$ - Besetzungsmodell 1) bzw. R' = 35,2 % (R.G. $P6_3mc$ - Ordnungsvariante 2). Das danach wahrscheinlichere Modell mit dem niedrigeren R'-Faktor wurde anschließend bis auf einen R'-Wert von 6,0 % (Temperaturfaktor B = 0 für alle Atome) verfeinert. Danach liegen in der Struktur, dem Verteilungsvorschlag 1 (s. unter 4.1., Abb. 34) entsprechend, zwei Sb_2O_9-Einheiten vor, die über ausschließlich

Abbildung 46 : Zellparameter von Verbindungen des Typs $Ba_3B^{II}Sb_2O_9$ in Abhängigkeit von $r_B{}^{II}$



eckenverknüpfte MgO_6-Oktaeder verbunden sind. Die Sb-Atome erfahren unter Vergrößerung des Sb-Sb-Abstands eine Auslenkung aus ihren idealen Lagen in entgegengesetzter Richtung (Lage 4f: $\frac{1}{3},\frac{2}{3},z$; $z_{ideal} = \frac{1}{6}$, (vgl. unter 4.2.2.); $z_{verfeinert}$: 0,1505; Sb-Sb= $2,40_4$ Å (ideale Lagen) bzw. $2,87_1$ Å (gefunden)). Das in den kubischen BaO_3-Schichten sich befindliche Ba (2) (Lage 4f, $z_{ideal} = \frac{11}{12}$) folgt der Verschiebung der hochgeladenen Ionen ($z_{verfeinert}$: 0,910), während Ba (1) und die Mg-Atome spezielle Lagen besetzen (vgl. Tab. 22). Auf eine

Verfeinerung der Sauerstoffparameter wurde wegen dessen geringen Streubeitrages verzichtet. Die gefundenen (I_o) und berechneten (I_c) Reflexintensitäten sind in Tab. 26 (unter 4.2.) enthalten.

4.5.2. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Die IR- und FIR-Spektren wurden im Bereich von 4000 bis 250 cm^{-1} bzw. 650 bis 50 cm^{-1} aufgenommen. Ramanspektren lieferten die weißen bzw. nur schwach getönten Verbindungen; dabei setzte der Meßbereich bei 1000 cm^{-1} ein und erstreckte sich bis 240 cm^{-1} (B^{II} = Mg), 270 cm^{-1} (Ni) bzw. 330 cm^{-1} (Zn). Die Bandenlagen für die Perowskite mit B^{II} = Mg,Co,Ni,Zn,Mn sind in Tab. 37 verzeichnet und ein Teil der Spektren ausschnittsweise in Abb. 47 (IR/FIR und Ramanspektrum von $Ba_3NiSb_2O_9$) sowie in Abb. 48 (IR/FIR-Spektren der Verbindungen mit B^{II} = Mg, Co, Zn, Mn, Cu) dargestellt. Die beiden Stapelvarianten $Ba_3BaSb_2O_9$ und $Ba_3SrSb_2O_9$ besitzen aufgrund ihrer erniedrigten Gittersymmetrie (s. unter 4.5.1.) bandenreichere Spektren, auf deren Darstellung und Tabellierung verzichtet wurde.
Nach den röntgenographischen Untersuchungen kristallisieren die Verbindungen mit B^{II} = Mg, Co, Ni, Cu, Zn, Mn in der hexagonalen $BaTiO_3$-Struktur (vgl. unter 4.5.1.); für $Ba_3MgSb_2O_9$ liegen aufgrund der Intensitätsberechnungen Sb_2O_9-Doppelgruppen und MgO_6-Einzeloktaeder vor (R.G. $P6_3/mmc$ - D^4_{6h}; Ordnungsvariante 1 (s. unter 4.1.)).
Die Infrarotspektren der Perowskite (B^{II} = Co, Ni, Zn, Mn) sind untereinander weitgehend ähnlich (vgl. Abb. 48) und es treten gut aufgelöste Bandengruppen auf. Für $Ba_3MgSb_2O_9$ trifft dies auf den frequenzhöheren Bereich ebenfalls zu; während zwischen 450 und 250 cm^{-1} wie auch bei der entsprechenden Ru-Verbindung (s. unter 4.2.3.) teilweise Überlagerungen der Absorptionen beobachtet werden; da die Bandenzahl in diesem Bereich der bei den anderen Verbindungen auftretenden (vgl. Tab. 37) entspricht, konnten die Moden wie in diesen zugeordnet werden.

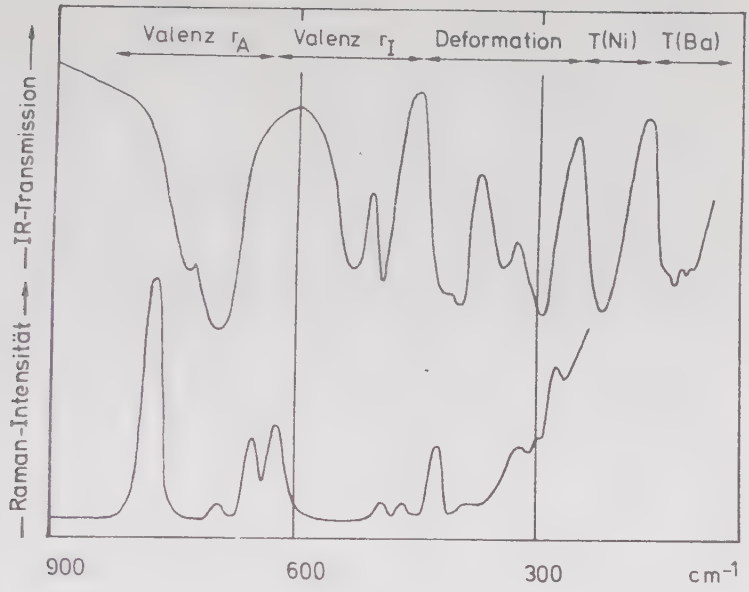
Tabelle 37 : Bandenlagen [cm^{-1}] und -zuordnungen für Verbindungen des Typs $Ba_3B^{II}Sb_2O_9$

		← $r_A(2M_2O_9)$ →			← $r_I(2M_2O_9)$ →			← Deformationen $\delta(2M_2O_9)$ →							← $T(B^{II})$ →						T(Ba)
$Ba_3MgSb_2O_9$	IR/FIR	770sh[1]	735m	700vst			550st	490st			415sh	400st	385sh		320sh			210m	300b	275sh	145sh	135st	110m
	Raman	775vst		710w	645w	615st		485m	460m	430m		400m		340st	310w	295w	285st	250w	← 2) →				
$Ba_3ZnSb_2O_9$	IR/FIR	780sh	720sh	685vst			530st	485st			415st	395st	350st		295st			-	200sh	190vst	135sh	130st	115st	100
	Raman	770vst		675w	650w	615vst		480w	460w	420w		385w		340w	← 2) →								
$Ba_3NiSb_2O_9$	IR/FIR	770sh[1]	725sh	695vst			535st	490st			410sh	395st	340st		295st			-	220vst	180sh	145sh	135st	120st	110
	Raman	770vst		685w	650st	620st		490w	465w	425st		390w		325m	295w	-	285st	← 2) →					
$Ba_3MnSb_2O_9$	IR/FIR	775sh	725m	690vst			530st	480st			415st	395st	345st		295st			190m	225sh	220vst	140st	125st	115sh	105
$Ba_3CoSb_2O_9$	IR/FIR	780sh	720m	690vst			530st	485st			420st	395st	345st		295st			190sh	225sh	215vst	145st	130st	115st	110

1) bei langsam abgekühlten Verbindungen tritt diese Schulter nicht auf

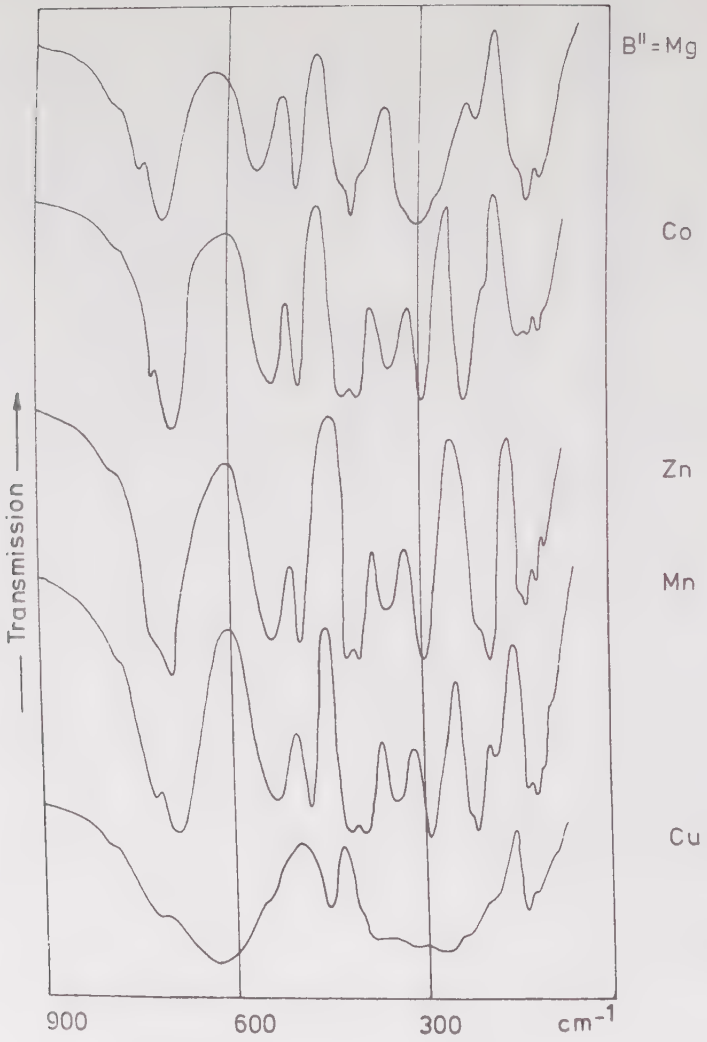
2) fehlender Meßbereich

Abbildung 47 : IR/FIR- sowie Ramanspektrum von $Ba_3NiSb_2O_9$



Eine Sonderstellung nimmt das IR-Spektrum von $Ba_3CuSb_2O_9$ (vgl. Abb. 48) ein; im Gegensatz zu denen der anderen Verbindungen weist es sowohl im höherfrequenten Valenzschwingungsbereich (~ 600 cm^{-1}) als auch im Gebiet der Deformationsschwingungen und der Cu^{II}-Translationen (~ 410 - 200 cm^{-1}) breite Bandenzüge auf, deren Frequenzen versuchsweise ausgemessen wurden: 785 cm^{-1} (sh), 720 cm^{-1} (m), 630 cm^{-1} (b), 550 cm^{-1} (sh), 455 cm^{-1} (st), 405 cm^{-1} (sh), 380 cm^{-1} (b), 320 cm^{-1} (b), 280 cm^{-1} (b), 240 cm^{-1} (sh), 200 cm^{-1} (sh), 145 cm^{-1} (st), 130 cm^{-1} (sh), 115 cm^{-1} (sh), 95 cm^{-1} (w).

Abbildung 48 : IR/FIR-Spektren von Verbindungen des Typs $Ba_3B^{II}Sb_2O_9$



Eine Faktorgruppenanalyse (k = 0) für den Verteilungsvorschlag 1 (R.G. $P6_3/mmc - D^4_{6h}$) mit zwei Sb_2O_9-Gruppen in der Elementarzelle ist unter 4.1. angeführt. In den Spektren wird die Abtrennung der Translationen der A- und B-Atome von den inneren Schwingungen dadurch ermöglicht, da erstere in Sauerstoffperowskiten charakteristische Frequenzen darstellen: Die T(Ba) erscheint in den IR-Spektren bei ca. 100 - 150 cm^{-1} [8], sie ist für B^{II} = Mn, Co, Ni, Zn wie nach der Faktorgruppenanalyse zu erwarten in vier Komponenten aufgespalten; für $Ba_3MgRu_2O_9$ werden drei Absorptionen gefunden.

Wegen des fehlenden Meßbereichs in den Ramanspektren sind die ramanaktiven Komponenten der T(Ba), die bei ca 100 - 120 cm^{-1} [8] auftreten sollten, nicht beobachtbar. Die IR-aktive $T(B^{II})$ erweist sich stets als zweifach aufgespalten und fällt in den gleichen Frequenzbereich wie in der Literatur angegeben: ~ 190 - 220 cm^{-1} (B^{II} = Co [60-62,83]; Ni [60,61,83]; Zn [8,60-63]; sowie Mn) bzw. bei ca. 300 cm^{-1} (B^{II} = Mg [8, 60]). In Tab. 37 fand für die Schwingungen eine entsprechende Bezeichnung Verwendung. Im Bereich der inneren Moden sind nach der Faktorgruppenanalyse (R.G. $P6_3/mmc - D^4_{6h}$ - s. unter 4.1.) 13 raman- und 8 IR-aktive Schwingungen zu erwarten, denen bis zu dreizehn im Meßbereich beobachtete Raman- und bis zu zehn IR-Frequenzen gegenüberstehen.

Wird der unter 4.2. für die Ru-Verbindungen getroffenen Zuordnung gefolgt, so ist bei höheren Frequenzen je ein Bereich den inneren $r_I(2M_2O_9)$ (~ 450 - 620 cm^{-1}) und den äußeren Valenzschwingungen $r_A(2M_2O_9)$ (≥ 645 cm^{-1}) zuzuschreiben. In beiden Gebieten treten jeweils drei Absorptionen im Raman- und ein intensives Dublett im IR-Spektrum auf. Eine schwache Schulter, die im IR bei den abgeschreckten Verbindungen an der hochfrequenten Flanke der r_A-$(2M_2O_9)$-Bandengruppe auftritt, wird versuchsweise entsprechend ihrer Lage als Komponente der höchstfrequenten Ramanbande gedeutet, die unter Durchbrechung des Alternativverbots im IR erscheint (vgl. Tab. 37). Bei den langsam abgekühlten Präparaten mit B^{II} = Mg, Ni erscheint diese Absorption nicht mehr.

Im Bereich der Deformationen ($\leq 430\ cm^{-1}$) zeigt sich zusätzlich zu den bei den Ru-Verbindungen (s. unter 4.2.) im IR gefundenen Frequenzen eine starke Absorption bei $\sim 405 - 420\ cm^{-1}$. Damit treten einschließlich der in den Spektren der Verbindungen mit B^{II} = Mg, Mn, Co beobachteten Bande bei $190 - 210\ cm^{-1}$ bis zu fünf IR-aktive Deformationsschwingungen auf. Nach den unter 4.2.3. angeführten Betrachtungen (vgl. Tab. 28) sind jedoch für das Modell 1 mit zwei Sb_2O_9-Einheiten in der Elementarzelle (R.G. $P6_3/mmc$ - D^4_{6h}, vgl. unter 4.1.) nur vier Banden zu erwarten. Eine mögliche Erklärung hierfür könnte in einer Erniedrigung der Faktorgruppe und der Lagesymmetrie der Sb_2O_9-Einheiten liegen, die durch schwingungsspektroskopische Methoden stets empfindlicher angezeigt wird als durch röntgenographische Untersuchungen. Mit der gefundenen Anzahl der IR-aktiven Deformationsschwingungen stimmt z.B. die in Tab. 28 (s. unter 4.1.) dargestellte Symmetrieerniedrigung der Faktorgruppe nach C_{6h} gut überein. Dabei erhält je eine im höhersymmetrischen Fall (D_{6h}) inaktive Mode mit Deformationscharakter [65,66] Raman- bzw. IR-Aktivität. Die danach ebenfalls mögliche Erhöhung der Anzahl an ramanaktiven Deformationsschwingungen auf acht gegenüber sieben (D_{6h}) wird jedoch in keinem Fall erreicht (es sind maximal sieben zu beobachten (vgl. Tab. 37), doch konnten die Ramanspektren nicht über den gesamten Frequenzbereich erhalten werden).
Gegenüber den Antimonperowskiten mit B^{II} = Mg, Co, Ni, Zn, Mn besitzt das IR-Spektrum von $Ba_3CuSb_2O_9$ einen völlig anderen Charakter (vgl. Abb. 48); bei niedrigen Frequenzen erscheint allein die T(Ba) ($95 - 145\ cm^{-1}$) getrennt von den frequenzhöheren Banden, während eine Separation der T(Cu), die bei ca. $200\ cm^{-1}$ [63] zu erwarten wäre, nicht zu beobachten ist.

Ein Vergleich mit den Spektren von $A_3BM_2O_9$ (M = Nb, Ta) -Perowskiten mit 3L-Struktur (s. unter 4.6.4.; Abb. 58) zeigt hingegen eine Verwandtschaft: Das Gebiet der Valenzschwingungen ($\nu > 450\ cm^{-1}$) befindet sich bei ungefähr denselben Frequenzen (im Vergleich zu den Sb-Verbindungen (B^{II} = Mg, Co, Ni, Zn, Mn) niederfrequent verschoben); der

Deformations-γ(B)-Bereich weist in den Fällen von $Ba_3CuSb_2O_9$ und den 3L-Perowskiten stets nur schlecht aufgelöste Absorptionen auf. Wie unter 4.1. besprochen, kristallisieren die letzteren mit einer $M_2O_7O_{4/2}$-Einheit in der Zelle (s. dazu auch unter 2.2.4.6.), während in der hexagonalen $BaTiO_3$-Struktur bei Vorliegen einer Kationenordnung im Sinne des Verteilungsvorschlags 2 (R.G. $P6_3mc$ - C_{6v}^4 ; s. unter 4.1.; Abb. 34 rechts) die Zelle zwei dieser Gruppen enthält. Für eine Analyse kann auf die Schwingungen (Γ^{all}) von $M_2O_7O_{4/2}$ (D_{3d}) zurückgegriffen werden, die unter 2.2.4.6. abgeleitet und in Tab. 16 mit denen von isolierten Oktaedern der Symmetrie O_h in Beziehung gesetzt sind. In einem weiteren Schritt kann das dort angegebene Ergebnis durch Korrelation mit den Rassen von $\Gamma^{all}_{2M_2O_7O_{4/2}(C_{6v})}$ auf die Moden der hexagonalen $BaTiO_3$-Struktur von $Ba_3CuSb_2O_9$ übertragen werden (s. Tab. 38); wegen der verschiedenen Positionen der Symmetrieelemente in beiden Strukturen muß die Ableitung formal über die Symmetrie C_{3v} erfolgen. Die so erhaltenen Schwingungen $\Gamma^{all}_{2M_2O_7O_{4/2}(C_{6v})}$ enthalten neben den inneren Moden noch den akustischen Zweig ($A_1 + E_1$).

Zwar kann wegen der breiten Bandenzüge im IR-Spektrum von $Ba_3CuSb_2O_9$ die hierfür von der Faktorgruppenanalyse ($k = 0$; s. Tab. 23) geforderte Anzahl von 17 inneren IR-aktiven Moden nicht getrennt beobachtet werden, doch sollten diese insbesondere im Bereich der Deformationen (elf IR-aktive Rassen; vgl. Tab. 38) eng beieinanderliegen.

Während aufgrund der schwingungsspektroskopischen Daten von $Ba_3CuSb_2O_9$ der Verteilungsvorschlag 1 auszuschließen ist, könnte - wie auch unter [82] nach Einkristalluntersuchungen vorgeschlagen - eine Kationenordnung gemäß dem Modell 2 vorliegen (vgl. unter 4.1.).

Tabelle 38 : Korrelation von $\Big\lceil^{all}_{\ }\ M_2O_7O_{4/2}(D_{3d})$ mit $\Big\lceil^{all}_{\ }\ 2M_2O_7O_{4/2}(C_{6v})$

Idealer, isolierter Oktaeder	$\Big\lceil^{all}_{\ }\ M_2O_7O_{4/2}(D_{3d})$		C_{3v}	$\xrightarrow{(\sigma_v)}$	$\Big\lceil^{all}_{\ }\ 2M_2O_7O_{4/2}(C_{6v})$	
ν_1	$A_{1g}+A_{2u}$	$\longrightarrow$	$2A_1$	$\longrightarrow$	$2A_1(R/IR)+2B_1$	Valenz
ν_2	E_g+E_u	$\longrightarrow$	$2E$	$\longrightarrow$	$2E_1(R/IR)+2E_2(R)$	Valenz
ν_5	$A_{1g}+A_{2u}+E_g+E_u$	$\longrightarrow$	$2A_1+2E$	$\longrightarrow$	$2A_1(R/IR)+2B_1+2E_1(R/IR)+2E_2(R)$	Deformation
Rotation	$A_{2g}+A_{1u}+E_g+E_u$	$\longrightarrow$	$2A_2+2E$	$\longrightarrow$	$2A_2+2B_2+2E_1(R/IR)+2E_2(R)$	Deformation
ν_3	$A_{2u}+E_u$	$\longrightarrow$	A_1+E	$\longrightarrow$	$A_1(R/IR)+B_1+E_1(R/IR)+E_2(R)$	Valenz
ν_4	$A_{2u}+E_u$	$\longrightarrow$	A_1+E	$\longrightarrow$	$A_1(R/IR)+B_1+E_1(R/IR)+E_2(R)$	Deformation
ν_6	$A_{1u}+E_u$	$\longrightarrow$	A_2+E	$\longrightarrow$	$A_2+B_2+E_1(R/IR)+E_2(R)$	Deformation
Translation	$A_{1g}+A_{2u}^{1)}+E_g+E_u^{1)}$	$\longrightarrow$	$2A_1+2E$	$\longrightarrow$	$2A_1^{1)}(R/IR)+2B_1+2E_1^{1)}(R/IR)+2E_2(R)$	Deformation

1) Akustischer Zweig: $A_{2u}+E_u$ (D_{3d}) bzw. A_1+E_1 (C_{6v})

4.5.3. Diffuse Reflexionsspektren und Bandenzuordnung

Die diffusen Reflexionsspektren der Verbindungen mit B^{II} = Cu, Mg, Zn, Co, Ni, Mn wurden von 4000 bis 30 770 cm^{-1} aufgenommen. Während im Falle der weißen Perowskite mit B = Mg, Zn, die ausschließlich Ionen mit abgeschlossenen Elektronenschalen enthalten, allein charge transfer-Übergänge O → Sb (s. unter 2.3.1.) zu erwarten sind, treten bei den farbigen Verbindungen (B^{II} = Mn, Co, Ni, Cu) daneben noch Übergänge innerhalb des d-Niveaus auf (s. unter 2.3.2.). Die Spektren der Perowskite zeigt Abb. 49; wie der Darstellung zu entnehmen ist, läßt das erdbraune $Ba_3MnSb_2O_9$, für das allein sehr schwache Übergänge (zusätzliches Spin-Verbot) zu erwarten sind, keine diskreten Absorptionen erkennen, so daß keine Auswertung möglich war.

In allen Spektren tritt bei hohen Energien eine CT-Komponente auf (vgl. unter 2.3.1.), die im Falle der Zn- und Mg-Verbindungen den einzigen zu beobachtenden Übergang darstellt ($Ba_3MgSb_2O_9$: 29 940 cm^{-1} (st) mit Schulter bei 24 155 cm^{-1}; $Ba_3ZnSb_2O_9$: 29 410 cm^{-1} (st,b) mit Schulter bei 22 525 cm^{-1}). In den Perowskiten mit B^{II} = Ni, Co befinden sich bei ähnlichen Energien intensivere Maxima (ca. 30 000 cm^{-1}; s. Tab. 39), während in der Cu-Verbindung eine breite Bande bei ca. 25 000 cm^{-1} erscheint, der möglicherweise weitere Übergänge überlagert sind.

Die Termschemata der d^n-Ionen Co^{2+}, Ni^{2+} und Cu^{2+} wurden unter 2.3.2. besprochen und die beobachteten Absorptionen in Tab. 39 entsprechend zugeordnet.

Für $Ba_3NiSb_2O_9$ ist aus der Schwerpunkten der Bandengruppen I und II (s. Tab. 39) ein 10 Dq-Wert von ~ 6 500 cm^{-1} sowie der Racah-Parameter B zu ~ 860 cm^{-1} zu bestimmen (s. unter 2.3.2.). Die für $Ba_3CoSb_2O_9$ getroffene Zuordnung (s. Tab. 39; $\nu_2 < \nu_3$) geschah unter der Annahme eines schwachen Ligandenfeldes (12 Dq < 15 B; vgl. unter 2.3.2.); im Einklang damit steht auch das Verhältnis ν_2/ν_1 = 2,07 , das in dem unter 2.3.2. angegebenen Bereich von 2,0 - 2,1 liegt. Neben den

Absorptionen ν_1 - ν_3 erscheint im Spektrum von $Ba_3CoSb_2O_9$ noch eine schwache Bande bei 19 610 cm^{-1} sowie eine Schulter bei 28 570 cm^{-1} (in Tab. 39 mit IV bzw. V bezeichnet); versuchsweise werden diese Übergänge zu Dublett-Termen ($^2T_{2g}$, $^2T_{1g}$ bzw. $^2A_{1g}$; vgl. TANABE-SUGANO-Diagramm in Abb. 27) zugeschrieben. Mit den in 2.3.2. enthaltenen Näherungen für die Termenergien ergibt sich 10 Dq zu ~ 7 700 cm^{-1} (aus ν_1) und damit B zu ~ 840 cm^{-1} (aus ν_3).

Im Falle von $Ba_3CuSb_2O_9$ lassen sich drei mit den in der Literatur angegebenen Werten [36] nahezu übereinstimmende Banden im Bereich der d-d-Übergänge beobachten (s. Tab. 39). Das Auftreten von drei Absorptionen steht in Einklang mit einer Jahn-Teller-Verzerrung der CuO_6-Oktaeder (s. unter 2.3.2.). Die Größe dieses Effekts ist danach aus der Energie der ν_1 zu entnehmen, der Wert von 10 Dq kann mit der Beziehung $10\ Dq = 2/3\ \nu_3 + 1/3\ \nu_2 - 1/2\ \nu_1$ zu ~ 7 300 cm^{-1} bestimmt werden.

Eine Gegenüberstellung der den Spektren mit B^{II} = Co, Ni, Cu entnommenen Daten mit Literaturangaben sowie den an Verbindungen des Typs $A_3B^{II}M_2O_9$ (M = Nb, Ta) gewonnenen Parametern findet sich unter 4.6.4..

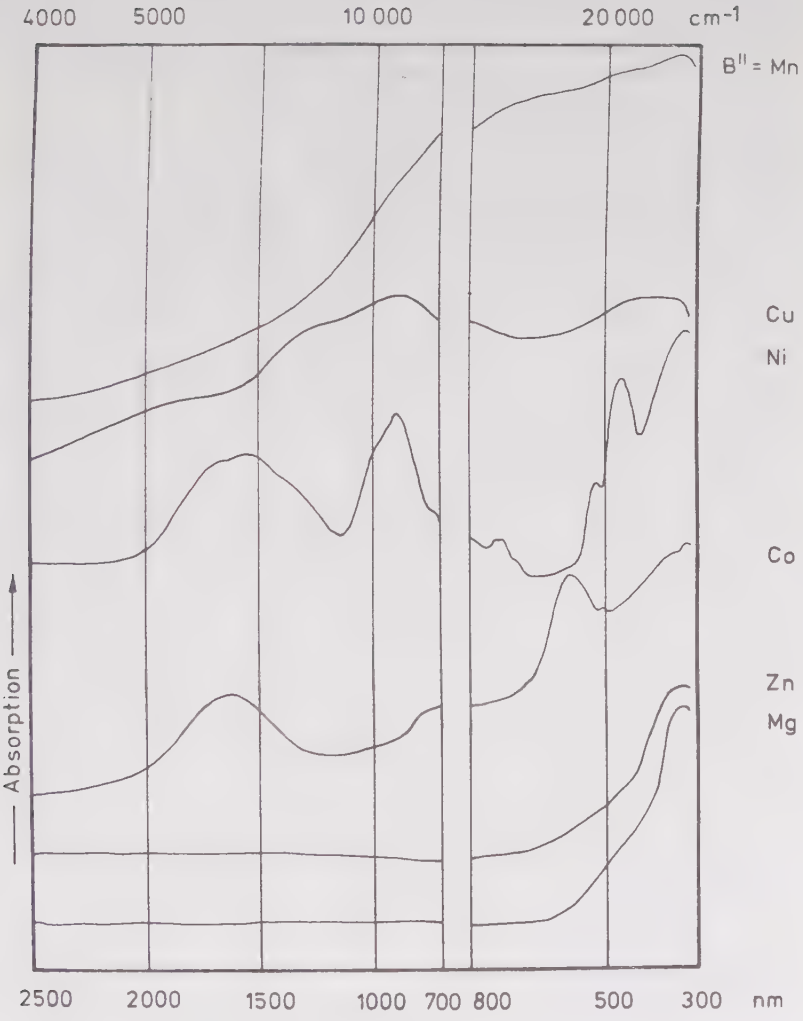
Tabelle 39: Bandenlagen [cm^{-1}] und -zuordnung für die Verbindungen des Typs $Ba_3B^{II}Sb_2O_9$

B^{II}=Ni	6 030 (sh)		($^3\Gamma_3$, $^3\Gamma_4$)	$^3T_{2g}$	←	$^3A_{2g}$	
	6 540 (st)		($^3\Gamma_5$)	$^3T_{2g}$	←	$^3A_{2g}$	I
	7 040 (sh)		($^3\Gamma_2$)	$^3T_{2g}$	←	$^3A_{2g}$	
	10 595 (sh)		($^3\Gamma_1$)	$^3T_{1g}$	←	$^3A_{2g}$	
	11 110 (st)		($^3\Gamma_4$)	$^3T_{1g}$	←	$^3A_{2g}$	II
	13 495 (sh) 13 715 (m)		($^3\Gamma_3$, $^3\Gamma_5$)	$^3T_{1g}$	←	$^3A_{2g}$	
	14 285 (sh)			^1E_g	←	$^3A_{2g}$	III
	19 050 (m)			$^1T_{2g}$	←	$^3A_{2g}$	IV
	21 460 (st)			$^3T_{1g}$	←	$^3A_{2g}$	V
	30 395 (vst)			charge transfer			
B^{II}=Co	6 150 (b)	I		$^4T_{2g}$	←	$^4T_{1g}$	(ν_1)
	12 755 (w)	II		$^4A_{2g}$	←	$^4T_{1g}$	(ν_2)
	17 240 (st)	III		$^4T_{1g}(P)$	←	$^4T_{1g}$	(ν_3)
	19 610 (w)	IV					
	28 570 (sh)	V					
	30 675 (st)			charge transfer			

Fortsetzung Tabelle 39 :

B^{II}-Cu	5 600 (sh,b)	$^2A_{1g} \leftarrow {}^2B_{1g}$	(ν_1)
	8 100 (sh,b)	$^2B_{2g} \leftarrow {}^2B_{1g}$	(ν_2)
	11 100 (b)	$^2E_g \leftarrow {}^2B_{1g}$	(ν_3)
	25 000 (b)	charge transfer	(?)

Abbildung 49 : Diffuse Reflexionsspektren von Verbindungen des Typs $Ba_3B^{II}Sb_2O_9$



4.5.4. Diskussion

Antimonperowskite des Typs $Ba_3BSb_2O_9$ kristallisieren für B = Mg, Mn, Co, Ni, Zn mit 1:2 geordneter Verteilung von B und Sb in der hexagonalen $BaTiO_3$-Struktur (s. unter 4.1.; Abb. 33). Nach den Ergebnissen der röntgenographischen und schwingungsspektroskopischen Untersuchungen trifft auf sie der Verteilungsvorschlag 1 zu (s. unter 4.1., Abb. 34 links) mit zwei Sb_2O_9-Einheiten in der Elementarzelle, die über ausschließlich eckenverknüpfte BO_6-Oktaeder verbunden sind. Danach sind sie isostrukturell mit den unter 4.2. und 4.3. beschriebenen Ru- und Ir-Verbindungen. Die Antimonperowskite besitzen im Vergleich zu diesen bei gleichem B-Ion stets größere Zellabmessungen. Den Intensitätsberechnungen zufolge sind auch die M-M-Abstände in den Doppelgruppen für M^V = Sb mehr aufgeweitet (Sb-Sb in $Ba_3MgSb_2O_9$: ~ $2{,}87_1$ Å; Ru-Ru in $Ba_3MgRu_2O_9$ ~ $2{,}66_9$ Å). Wie eine Betrachtung der Frequenzlagen der äußeren Valenzschwingungen zeigt, besitzen dabei die Sb-Verbindungen höhere Werte (vgl. Tab. 27 und Tab. 37). Danach dürfte die größere Auslenkung der hochgeladenen Kationen aus den Oktaederzentren eine Verkürzung der Sb-O (r_A) - Abstände bedingen.
Nach der für die Schwingungsspektren getroffenen Bandenzuordnung besitzen die Sb-Perowskite (B^{II} = Mg, Co, Ni, Zn, Mn) Abweichungen von der Symmetrie D_{6h}. Solche Erniedrigungen in der Faktorgruppe lassen sich auch in anderen Verbindungen (vgl. z.B. unter [29]) röntgenographisch mittels Pulverdaten oftmals nicht feststellen, bewirken jedoch das Auftreten von zusätzlichen Absorptionen in den IR- und Ramanspektren (durch Durchbrechung des Alternativverbots, Aufspaltung entarteter Moden u.a.).

Im Falle der Cu-Verbindung könnte nach den schwingungsspektroskopischen Untersuchungen eine Kationenverteilung im Sinne der Ordnungsvariante 2 (s. unter 4.1.) vorliegen. Eine weitere Stütze hierfür ist in den im Vergleich zu den interpolierten Werten zu niedrigen Zellparametern zu sehen (s. Tab. 36), da die $Cu^{II}Sb^VO_9$-Doppelgruppen des Verteilungsmodells 2 aufgrund der Ladungsverhältnisse eine kleinere

Gitteraufweitung verursachen sollten als die Sb_2O_9-Einheiten (vgl. hierzu: Sb^V-Sb^V in $Ba_3MgSb_2O_9$: $2{,}87_1$ Å; Cu^{II}-Sb^V in $Ba_3CuSb_2O_9$: $2{,}65_4$ Å [82]).

Eine Jahn-Teller-Verzerrung der CuO_6-Oktaeder geht aus den reflexionsspektroskopischen Untersuchungen hervor; dagegen erlauben die Schwingungsspektren hierüber keine Entscheidung, da die T(Cu) von den inneren Schwingungen nicht genügend separiert erscheint (s. unter 4.5.3.).

4.6. Verbindungen des Typs $A_3B^{II}M_2O_9$ (M = Nb, Ta)

Sauerstoffperowskite des Typs $A_3BM_2O_9$ mit A = Ba, M = Ta und B^{II} = Mn, Co, Ni [84], Zn [84,85] bzw. M = Nb und B^{II} = Ni [86], Co [87], Zn [86,88] sowie A = Sr, M = Ta und B^{II} = Ni, Co, Zn [84] bzw. M = Nb und B^{II} = Ni, Zn [86], Co [80] kristallisieren nach Literaturangaben entweder mit einer geordneten Verteilung von B und M auf den Oktaederpositionen (1:2 Ordnung) in einer hexagonalen Zelle aus drei kubisch dichtest gepackten AO_3-Schichten (3L-Struktur; eine Formeleinheit pro Zelle; s. Abb. 19 unter 2.2.4.6.) oder mit statistischer Besetzung der Oktaederzentren durch B und M in einer primitiven kubischen Elementarzelle des Typs AMO_3, die ein Drittel der Formeleinheit umfaßt: $AB_{1/3}M_{2/3}O_3$ (s. Abb. 6 unter 2.2.4.2.; die M-Position ist dabei zu 2/3 durch M und 1/3 durch B besetzt). Allein für $Ba_3ZnTa_2O_9$ wird über die Existenz beider Verteilungsmöglichkeiten von B und M berichtet [84,85] (s. Tab. 40). Wie diese Tabelle weiter zeigt, kristallisieren nach Literaturangaben alle Perowskite mit Sr auf den A-Positionen mit Ausnahme von $Sr_3CoNb_2O_9$ (kubisch) sowie die Bariumverbindungen mit M^V = Ta hexagonal, während die mit M^V = Nb ausschließlich eine kubische Elementarzelle mit statistischer Besetzung der Oktaederpositionen besitzen sollten.

Tabelle 40 : Gitterkonstanten [Å] und Dichten [g/cm³] von Verbindungen des Typs $A_3BM_2O_9$ mit hexagonaler, geordneter 3L-Struktur und vom kubischen ungeordneten AMO_3-Typ

Zusammensetzung	KUBISCHE FORM (K) T_{Max}	a	Dichte ber.	Dichte gef.	HEXAGONALE FORM (H) T_{Max}	a	c	Dichte ber.	Dichte gef.	Literaturdaten [1]	
$Ba_3MnNb_2O_9$	1150°	$4,11_2$	$6,34_3$	$6,1_o$	1300°	$5,81_6$	$7,14_5$	$6,32_1$	$6,1_5$	-	
$Ba_3NiNb_2O_9$	1000°	$4,07_7$	$6,53_8$	$6,2_5$	1200°	$5,75_2$	$7,06_5$	$6,56_6$	$6,3_4$	a=4,07$_4$ (K)	[86]
$Ba_3CoNb_2O_9$	1200°	$4,08_3$	$6,51_1$	$6,2_5$	1300°	$5,77_5$	$7,08_7$	$6,49_6$	$6,2_8$	a=4,09 (K)	[87]
$Ba_3ZnNb_2O_9$	1200°	$4,09_2$	$6,52_n$	$6,2_9$	1350° [2]	$5,78_2$	$7,10_2$	$6,51_8$	-	a=4,095$_8$(K)	[88]
										a=4,09$_4$ (K)	[86]
$Ba_3MnTa_2O_9$	1100°	$4,11_3$	$7,73_9$	$7,4_5$	1300° [2]	$5,81_8$	$7,15_3$	$7,70_4$	$7,5_2$	a=5,81$_9$ c=7,12$_7$(H)	[84]
$Ba_3NiTa_2O_9$	1100°	$4,07_6$	$7,98_2$	$7,6_9$	1350° [2]	$5,75_6$	$7,07_7$	$7,98_6$	-	a=5,75$_8$ c=7,05$_2$(H)	[84]
$Ba_3CoTa_2O_9$	1300°	$4,08_6$	$7,93_6$	$7,6_2$	1400°	$5,77_5$	$7,09_6$	$7,91_4$	$7,7_3$	a=5,77$_6$ c=7,08$_2$(H)	[84]
$Ba_3ZnTa_2O_9$	1100°	$4,09_6$	$7,92_o$	$7,6_4$	1300° [2]	$5,78_1$	$7,10_9$	$7,93_5$	-	a=5,78$_2$ c=7,09$_7$(H)	[84]
										a=4,09$_1$(K) a=5,78$_o$ c=7,10$_4$(H)	[85]
		a=b	c	α	β	γ					
$Sr_3NiNb_2O_9$	1100°	$3,98_5$	$5,69_7$	$5,5_o$	1350°	$5,62_8$	$6,92_2$	90,3°	89,7°	120°	$5,69_8$ $5,5_3$ a=5,64 c=6,90 (H) [86]
$Sr_3CoNb_2O_9$	1200°	$3,99_2$	$5,66_9$	$5,5_2$	1350° [2]	$5,64_5$	$6,94_8$	90,3°	89,7°	120°	$6,54_3$ - a=8,01 (K) [80]
$Sr_3ZnNb_2O_9$	1200°	$4,00_2$	$5,68_2$	$5,5_3$	[3]						a=5,66 c=6,95 (H) [86]
$Sr_3NiTa_2O_9$	1050°	$3,99_1$	$7,20_3$	$6,9_9$	[3]						a=5,60$_7$ c=6,92$_3$(H) [84]
$Sr_3CoTa_2O_9$	1200°	$3,99_4$	$7,19_o$	$6,9_4$	1400°	$5,64_6$	$6,95_o$	90,3°	89,7°	120°	$7,16_3$ $6,9_7$ a=5,63$_o$ c=6,93$_7$(H) [84]
$Sr_3ZnTa_2O_9$	1000°	$4,00_7$	$7,17_6$	$6,8_7$	[3]						a=5,66$_4$ c=6,95$_1$(H) [84]

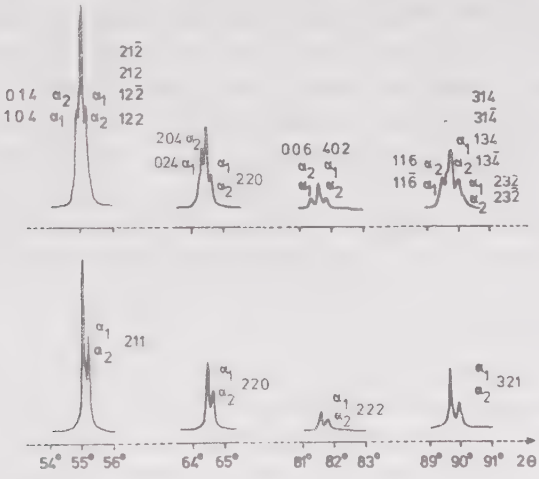
1) (H): Hexagonale, (K): Kubische Form

2) leicht inhomogen

3) bis 1300°C (Zn-Verbindungen) bzw. 1350° ($Sr_3NiTa_2O_9$) keine Phasenumwandlung; aber geringe Zersetzung

Eine Unterscheidung zwischen der geordneten und ungeordneten Struktur erlauben röntgenographische Untersuchungen; zu dem Interferenzmuster der letzteren treten beim Vorliegen einer 1:2-Ordnung zusätzliche Reflexe (bei kleinen Winkelmarken deutlich zu erkennen) hinzu, die die Vergrößerung der Elementarzelle anzeigen (s. Abb. 35 unter 4.1.). Durch die Symmetrieerniedrigung von kubisch nach hexagonal ist bei höheren 2θ-Werten außerdem eine Linienaufspaltung zu beobachten (s. Abb. 50).

Abbildung 50 : Aufspaltung der Reflexe der Zählrohrdiagramme in der hexagonalen 1:2 geordneten 3L-Struktur (oben) im Vergleich mit denen der ungeordneten kubischen Phase am Beispiel von $Ba_3CoNb_2O_9$



Für die vorliegende Arbeit erschien eine erneute Untersuchung dieser Systeme unter dem Aspekt möglicherweise vorhandener Ordnungs-Unordnungs-Phänomene von Interesse. Weiterhin sollte eine Prüfung des unter 2.2.4.6. abgeleiteten Modells der Schwingungen in der 3L-Struktur erfolgen. Darüber hinaus konnte vergleichend auf die unter 4.5. behandelten Sb-Verbindungen zurückgegriffen werden.

4.6.1. Darstellung und Struktur

Zur Darstellung der Perowskite des Typs $A_3BM_2O_9$ (A = Sr, Ba; B = Mn, Ni, Co, Zn; M = Nb, Ta) wurde das in einer Achatreibschale innig verriebene stöchiometrische Gemisch aus $A^{II}CO_3$ (A = Ba, Sr) und $NiCO_3$, $B^{II}O$ (B^{II} = Zn, Mn) bzw. Co_3O_4 sowie Nb_2O_5 bzw. Ta_2O_5 an der Luft in Korundtiegeln während mehrerer Heizperioden erhitzt (Glühzeiten und -temperaturen s. Tab. 41); dazwischen erneut fein verrieben und der Fortgang der Reaktion röntgenographisch verfolgt. Die nach den in Tab. 41 angegebenen Bedingungen erhaltenen kubischen (in Tab. 40 und 41 mit (K) bezeichnet) Verbindungen erwiesen sich als röntgenographisch einheitlich; die Substanzmenge wurde jeweils halbiert und ein Teil bei höheren Temperaturen geglüht (s. Tab. 41). Dabei trat bei den Ba-Perowskiten stets das Interferenzmuster einer hexagonalen Zelle ((H) in Tab. 40 und 41) zum Vorschein; "$Ba_3ZnTa_2O_9$", "$Ba_3ZnNb_2O_9$" sowie "$Ba_3NiTa_2O_9$" enthielten daneben geringe Anteile von Zersetzungsprodukten. Bei den Sr-Verbindungen mit B^{II} = Co sowie bei $Sr_3NiNb_2O_9$ wurde ebenfalls ein Phasenübergang festgestellt, wobei sich "$Sr_3CoNb_2O_9$" nach der Umwandlung als schwach verunreinigt erwies. Die Zn-Verbindungen sowie $Sr_3NiTa_2O_9$ zeigten bis 1300°C bzw. 1350°C keine Strukturveränderung, stattdessen waren einsetzende Zersetzungsreaktionen beobachtbar. Versuche zur Synthese von $Sr_3MnM_2O_9$ (M = Nb, Ta) schlugen fehl.

Die Gitterkonstanten aller dargestellten kubischen (K) und hexagonalen (H) Phasen sind in Tab. 40 zusammengestellt. Die für A = Ba erhaltenen Daten stimmen mit den vorhandenen Literaturangaben befriedigend überein. Dagegen lassen die Zellparameter der H-Form von $Sr_3CoTa_2O_9$ sowie von $Sr_3NiNb_2O_9$ gegenüber den in [84] bzw. [86] enthaltenen Werten Abweichungen erkennen: Für beide Verbindungen wie auch für H-$Sr_3CoNb_2O_9$ erwies sich eine trikline Indizierung erforderlich, die eine geringfügige Deformation der hexagonalen Zelle anzeigt: Die c-Achse steht nicht mehr senkrecht auf der durch a und b aufgespannten Ebene, sondern ist stets gegen diese geneigt. Im

Falle von $Ba_3CoNb_2O_9$ wird in der Literatur [80] eine kubische Zelle mit a = 8,01 Å angegeben, was etwa den doppelten Wert des in dieser Untersuchung gefundenen Parameters darstellt.

Die hier erhaltenen Gitterkonstanten der Nb- und Ta-Verbindungen mit A = Ba und Sr sind bei gleichem B-Kation in allen Fällen nahezu identisch; dies steht in Übereinstimmung mit den für die fünfwertigen Kationen unter [57] angegebenen Radien ($r_{Nb}5+ = r_{Ta}5+ = 0,64$ Å). Dagegen folgen die Zellvolumina nicht dem nach den B-Jonenradien zu erwartenden Gang ($r_{Ni}2+ < r_{Zn}2+ < r_{Co}2+ < r_{Mn}2+$ [57]) sondern besitzen stets die Abfolge Ni < Co < Zn < Mn. Ein solches Verhalten wird auch in anderen Perowskiten (vgl. z.B. unter [89]) beobachtet.

Die Pyknometerdichten stimmen mit den für eine (hexagonale Phase) bzw. für ein Drittel der Formeleinheit (kubische Verbindungen) berechneten Werten gut überein (s. Tab. 40).

Langsames Abkühlen der hexagonalen Niobverbindungen mit A = Ba (B = Co, Ni, Mn) von der Reaktionstemperatur um 100°C pro Tag auf 500°C ergab keine Veränderungen der Struktur.

Die hexagonale Modifikation von $Ba_3CoNb_2O_9$ erfuhr eine weitere Temperaturbehandlung (6 Std. 1350°C, 11 Std. 1400°C, 14 Std. 1450°C, 5 Std. 1500°C); dabei zeigte sich eine Umwandlung zu einer kubischen Verbindung vom AMO_3-Typ (a = $4,08_9$ Å), die sich bei langsamem Abkühlen von 1500° auf 500°C (um 100°C pro Tag) in die hexagonale 1:2 geordnete 3L-Verbindung zurückverwandelt. Letztere besitzt die Gitterkonstanten a = $5,77_2$ Å und c = $7,08_6$ Å. Tab. 42 enthält eine Zusammenstellung der Existenzbereiche und Zellvolumina der für $Ba_3CoNb_2O_9$ beobachteten Phasen. Aus einem Vergleich von V geht hervor, daß das Gitter mit steigender Reaktionstemperatur zunehmend aufgeweitet wird, während bei langsamem Abkühlen wieder eine Volumenkontraktion stattfindet.

Tabelle 41 : Glühzeiten [Std.] und -temperaturen für Verbindungen des Typs $A_3B^{II}M_2O_9$ (M = Nb,Ta)

Zusammensetzung	900°	1000°	1050°	1100°	1150°	1200°	1300°	1350°	1400°
$Ba_3MnNb_2O_9$	1x12	5x27		5x71	2x80(K)[1]		3x32(H)[1]		
$Ba_3NiNb_2O_9$		10x62(K)				8x56(H)			
$Ba_3CoNb_2O_9$		1x13				3x37(K)	3x33(H)		
$Ba_3ZnNb_2O_9$		1x30				4x34(K)	1x40	1x3 (H)	
$Ba_3MnTa_2O_9$	1x5	6x43	9x37	2x45(K)	5x25		5x24(H)		
$Ba_3NiTa_2O_9$		8x36	3x30	3x36(K)		2x48	2x20	1x21(H)	
$Ba_3CoTa_2O_9$	1x5	2x21	2x39	1x24			3x31(K)	1x20	3x4(H)
$Ba_3ZnTa_2O_9$		8x36	3x30	3x36(K)		2x25	2x20(H)		
$Sr_3NiNb_2O_9$		6x46	2x59	2x30(K)		2x47	2x29	1x5 (H)	
$Sr_3CoNb_2O_9$		6x42	2x71	6x85	1x11	2x52(K)	1x36	2x31(H)	
$Sr_3ZnNb_2O_9$	3x85	1x122		3x45	1x35	1x43(K)			
$Sr_3NiTa_2O_9$		6x42	2x45(K)						
$Sr_3CoTa_2O_9$		8x43	4x41	8x48	1x10	3x39(K)	1x13	3x27	2x3(H)
$Sr_3ZnTa_2O_9$	3x24	1x40(K)							

[1] (K) = kubische, (H) = hexagonale Form (s. Text)

Tabelle 42 : Existenzbereiche der kubischen und hexagonalen Modifikationen von $Ba_3CoNb_2O_9$, Gitterkonstanten [Å] sowie Zellvolumina [$Å^3$]

Temperaturbereich	Struktur	Zellparameter	Zellvolumina
1000°C - 1200°C	K	$a = 4,08_3$	$V = 68,07$
1300°C - 1450°C	H	$a = 5,77_5$	$V/3 = 68,23$
		$c = 7,08_7$	
1500°C	K	$a = 4,08_9$	$V = 68,37$
500°C	H	$a = 5,77_2$	$V/3 = 68,15$
		$c = 7,08_6$	

An den hexagonalen Verbindungen $Ba_3CoNb_2O_9$, $Ba_3MnNb_2O_9$ sowie $Ba_3MnTa_2O_9$ wurden Intensitätsberechnungen an Pulverdaten durchgeführt, um den Nachweis auf das Vorliegen der 1:2-Ordnung zwischen B und M auf den Oktaederpositionen zu erbringen. Dazu fanden alle Reflexe bis $2\theta = 90^o$ sowie die berechneten mit $I_c \geq 1$ Verwendung (Intensität des stärksten Reflexes = 1000). Fielen in einem Winkelbereich mehrere Reflexe zusammen, so wurden sie dann in die Berechnung mit einbezogen, wenn ihre Gesamtintensität ≥ 1 betrug. Mit idealen Lageparametern (R.G. $P\bar{3}m1$ - D_{3d}^3; Lagen s. Tab. 22 unter 4.1.) sowie B = 0 resultierte $R' = \frac{\Sigma|I_c - I_o|}{\Sigma I_c}$ zu 3,7% ($Ba_3CoNb_2O_9$), 3,1 % ($Ba_3MnNb_2O_9$) bzw. 4,5 % ($Ba_3MnTa_2O_9$). Diese Werte zeigen eine gute Übereinstimmung zwischen der Annahme einer 1:2-Ordnung auf den Oktaederpositionen und der vorliegenden Struktur, so daß auf eine Verfeinerung und die Einführung von Temperaturfaktoren verzichtet wurde. Die berechneten (I_c) und beobachteten (I_o) Intensitäten sind in Tab. 43 zusammengestellt.

Tabelle 43 : Berechnete (I_c) und beobachtete (I_o) Intensitäten von hexagonalen 3L-Verbindungen

hkl	$Ba_3CoNb_2O_9$		$Ba_3MnNb_2O_9$		$Ba_3MnTa_2O_9$	
	I_c	I_o	I_c	I_o	I_c	I_o
001	13	16	13	10	58	29
100	17	17	18	11	81	76
101	59	77	61	77	16	81
011	11		11		52	
002	3	7	3	5	12	15
102	4		5		23	
012	1000	1972	1000	1973	1000	1999
110	997		994		993	
111,11$\bar{1}$	7	6	8	3	37	21
200	3	7	3	3	15	10
003	47		48		9	
021	141	199	142	198	26	49
201	3		3		13	
112,11$\bar{2}$	5	13	5	7	23	19
103	2	13	2	6	10	17
013	2		2		10	
022	2	634	2	628	9	600
202	641		644		593	
120	1	-	1	7	7	14
210	2		2		7	
113,11$\bar{3}$	18		19		4	
121,12$\bar{1}$	11	36	11	38	8	31
211,21$\bar{1}$	11		11		8	
004	-	-	-	-	2	8
203	1	5	1	5	5	22
023	1		1		6	
014	1		1		5	
104	197		197		201	
212,21$\bar{2}$	196	803	196	805	205	826
122,12$\bar{2}$	196		196		205	
300	195		196		199	
301	1	-	1	-	4	12
031	1		1		5	

Fortsetzung Tabelle 43 :

hkl	$Ba_3CoNb_2O_9$		$Ba_3MnNb_2O_9$		$Ba_3MnTa_2O_9$	
	I_c	I_o	I_c	I_o	I_c	I_o
114,11$\bar{4}$	1		1		7	
302	1	–	1	5	3	17
032	1		1		4	
213,21$\bar{3}$	1		1		6	
123,12$\bar{3}$	2	9	2	7	7	16
204	1		1		3	
024	193	383	195	391	183	362
220	192		193		182	
005	–	–	–	–	1	5
221,22$\bar{1}$	1	–	1	–	6	
130	1	–	1	–	2	9
310					3	
015	5		5		1	
105	1		1		2	
303	4	18	4	20	1	17
033	4		4		1	
131,13$\bar{1}$	5		5		3	
311,31$\bar{1}$	5		5		3	
222,22$\bar{2}$	1	–	1	–	5	8
124,12$\bar{4}$	85		85		89	
214,21$\bar{4}$	85	346	85	351	89	354
312,31$\bar{2}$	85		85		88	
132,13$\bar{2}$	84		85		88	
115,11$\bar{5}$	1	–	1	3	4	15
400	–	–	–	–	2	–
025	1		1		2	
205	14		14		2	
223,22$\bar{3}$	28	48	28	54	4	13
401	14		14		2	
041	1		1		2	
304	–	–	–	–	2	14
034	–	–	–	–	2	

Fortsetzung Tabelle 43 :

hkl	$Ba_3CoNb_2O_9$		$Ba_3MnNb_2O_9$		$Ba_3MnTa_2O_9$	
	I_c	I_o	I_c	I_o	I_c	I_o
$313,31\bar{3}$	1	–	1	–	3	12
$133,13\bar{3}$	1		1		4	
006	32	121	32	136	31	125
402	1		1		2	
042	96		97		91	
106	1	10	1	–	1	4
016					2	
320	1				1	
230					2	
$125,12\bar{5}$	3	29	3	11	2	13
$215,21\bar{5}$	4		3		2	
$231,23\bar{1}$	3		3		1	
$321,32\bar{1}$	4		4		2	
$224,22\bar{4}$	–	–	–	–	3	5
043	–	–	–	–	1	5
034	–	–	–	–	2	
$116,11\bar{6}$	107	416	107	436	107	410
$314,31\bar{4}$	53		53		55	
$134,13\bar{4}$	53		53		55	
$232,23\bar{2}$	53		53		55	
$322,32\bar{2}$	53		53		55	
140	53		53		53	
410	53		53		53	

4.6.2. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

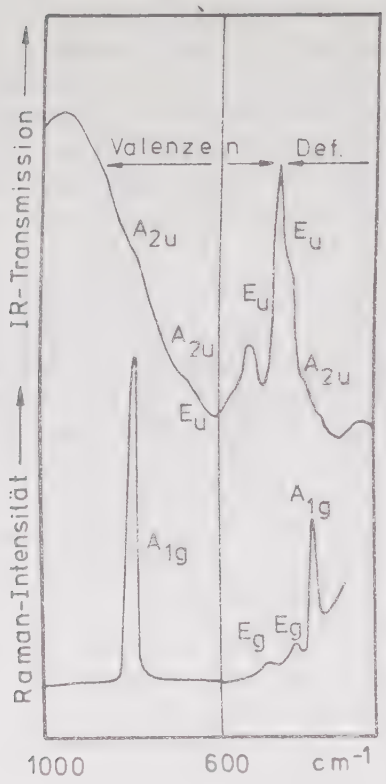
Die IR- und FIR-Spektren der homogenen Verbindungen wurden von 4000 bis 250 cm^{-1} bzw. 650 bis 50 cm^{-1} aufgenommen. Ramanspektren waren von den Präparaten mit B^{II} = Zn sowie von den hexagonalen Formen der Co- und Ni-Perowskite und den kubischen Phasen von $Ba_3NiM_2O_9$ (M = Nb, Ta) erhältlich. Der Meßbereich setzte bei 1000 cm^{-1} ein und erstreckte sich bis 350 cm^{-1}. Alle Mn-haltigen Verbindungen sowie die kubischen Modifikationen mit B^{II} = Co und $Sr_3NiM_2O_9$ (M = Nb, Ta) ermöglichen wegen zu starker Eigenabsorption keine Aufnahme eines Ramanspektrums.

Abb. 51 zeigt einen Ausschnitt des IR- und Ramanspektrums von H-$Ba_3NiNb_2O_9$; in Abb. 52 ist ein Teil der IR/FIR-Spektren (1000 - 50 cm^{-1}) dargestellt; ein weiteres Spektrum (IR/FIR von $Ba_3CoTa_2O_9$) ist in Abb. 58 unter 4.6.4. enthalten. Wie aus Abb. 52 entnommen werden kann, weist der FIR-Bereich mit M^V = Nb starke Überlagerungen bzw. Kopplungen auf (ein ähnliches Verhalten zeigen Mo-Perowskite [90]), mit M^V = Ta ist die Auflösung etwas besser, so daß dieses Gebiet allein bei den Ta-Verbindungen zur Auswertung gelangte. Die Bandenlagen sind in Tab. 44 verzeichnet.

Für A^{II} = Sr ergaben die röntgenographischen Untersuchungen (s. unter 4.6.1.) bei den H-Formen geringe Abweichungen von der hexagonalen Zellsymmetrie; da jedoch die Schwingungsspektren denen der H-Phasen mit A^{II} = Ba außerordentlich ähneln (vgl. Tab. 44 und Abb. 52) und sie keine weiteren Aufspaltungen der Banden aufweisen, werden sie zusammen mit den Ba-Verbindungen besprochen.

Eine Faktorgruppenanalyse für die mit 1:2 geordneter hexagonaler 3L-Struktur kristallisierenden $A_3BM_2O_9$-Perowskite findet sich unter 2.2.4.6..
Die Translationen der A- und B-Atome ($A_{1g} + E_g + 2A_{2u} + 2E_u$ bzw. $A_{2u} + E_u$) besitzen in der Regel charakteristische, von den inneren Moden in erster Näherung unabhängige Frequenzen und lassen sich somit von diesen abtrennen.

Abbildung 51 : IR- und Ramanspektrum von $Ba_3NiNb_2O_9$ (hexagonale Form)



während die ramanaktiven T(A)-Komponenten, die bei ca. 100 - 120 cm^{-1} (B = Ba) [8] bzw.~120 cm^{-1} (B = Sr) [8] erscheinen, meßtechnisch nicht zu erfassen waren, ist im IR-Spektrum die T(Ba) bei ~ 100 - 150 cm^{-1} [8] bzw. die T(Sr) bei ~ 130 - 150 cm^{-1} [8] zu erwarten. Daneben kann für die $T(B^{II})$-Moden ein Frequenzbereich von ~ 190 - 220 cm^{-1} (B^{II} = Mn, Co, Ni, Zn) als typisch angesehen werden [8,60-63,83]. In Tab. 44 sind die Absorptionen entsprechend bezeichnet. Eine in H-$Ba_3CoTa_2O_9$ auftretende niederfrequente Schulter bei 170 cm^{-1}

Abbildung 52 : IR/FIR-Spektren von Verbindungen des Typs $A_3BM_2O_9$ (M = Nb, Ta)

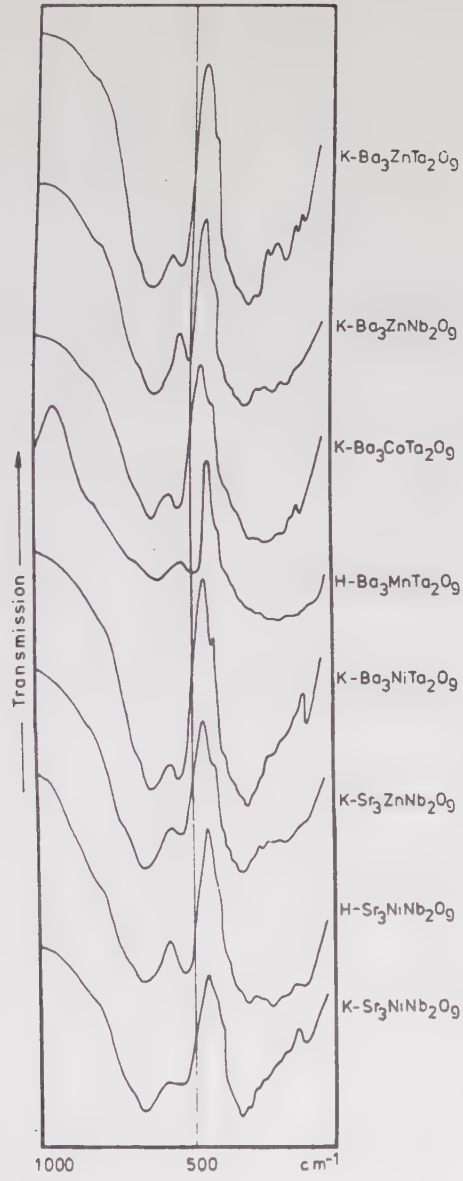


Tabelle 44 : Bandenlagen [cm^{-1}] und -zuordnungen der IR/FIR- sowie Ramanspektren von Verbindungen des Typs $A_3BM_2O_9$ (M = Nb, Ta)

	ν_1-Bereich	ν_3-Bereich	ν_2-Bereich	ν_5-Bereich	ν_4-Bereich	ν_6-Def. Ber. (R)	$T(B^{II})$	$T(A^{II})$
$Ba_3MnNb_2O_9$(H)[1] IR :	8 0sh	670sh 620vst	485st	425sh 390sh	←		a	→
(K)[1] IR :	810sh	670sh 620vst 580sh	490st	420sh 390sh	←		a	→
$Ba_3CoNb_2O_9$(H) IR :	790sh	650sh 605vst	500st	425sh 400sh	←		a	→
(H) Raman:	790vst	- -	500w	410m 380vst	←		a	→
(K) IR :	-	670sh 600vst	500m	425sh 400sh	←		a	→
$Ba_3NiNb_2O_9$(H) IR :	795sh	670sh 615vst 580sh	495st	425sh 400sh	←		a	→
(H) Raman:	790vst	- -	495vw	435m 385vst	←		a	→
(K) IR :	795sh	670sh 615vst	520sh	430sh 400sh	←		a	→
(K) Raman:	785vst	- -	495w	420w 385vst	←		a	→
$Ba_3ZnNb_2O_9$(K) IR :	805sh	665sh 615vst 585sh	500st	430sh 400sh	←		a	→
(K) Raman:	800vst	- -	-	435st 380vst	←		a	→
$Ba_3MnTa_2O_9$(H) IR/FIR:	845w	675sh 635vst	520m	420sh 375sh 320b	290vst 280sh 235m	220m 200m		135st
(K) IR/FIR:	830sh	670sh 635vst	535m	420sh 385sh 350sh 320vst	280sh 235m	210sh		145st
$Ba_3CoTa_2O_9$(H) IR/FIR:	770sh	700sh 625vst	525st	430w 400sh 330sh 305vst	270sh 235m	195sh 170w		
(H) Raman:	795vst	- -	530w	420sh -	←		a	→ 140vst
(K) IR/FIR:	-	670sh 630vst	535m	430sh 380sh 325sh 300b	280sh 230m	205sh 170sh		
$Ba_3NiTa_2O_9$(K) IR/FIR:	785sh	670sh 635vst	550m	430w 395sh 360sh 330vst	280sh 250sh	205sh 175sh		140st
(K) Raman:	790vst	- -	555w	420sh 395sh	←	a	→	145st
$Ba_3ZnTa_2O_9$(K) IR/FIR:	820sh	670sh 630vst	535m	425sh 400sh 340sh 310vst	260sh 235sh	200st 165w		
(K) Raman:	805vst	- -	530vw	425m 380st	←	a	→	145st
$Sr_3CoNb_2O_9$(K) IR :	795sh	710sh 660vst	540m	420sh 375sh	←	a	→	

Fortsetzung Tabelle 44:

		ν_1-Bereich	ν_3-Bereich		ν_2-Bereich	ν_5-Bereich		ν_4-Bereich		ν_6-Ber. (R)	Def.	$T(B^{II})$	$T(A^{II})$	
$Sr_3NiNb_2O_9$(H)	IR :	810sh	715sh	665vst	535vst	425sh	390sh	◄				a	►	
	(H) Raman:	830vst	-	-	-	425m	390sh	◄				a	►	
	(K) IR :	820sh	700sh	670vst	550sh	420sh	380sh	◄				a	►	
$Sr_3ZnNb_2O_9$(K)	IR :	830sh	700sh	655vst	535m	430sh	395sh	◄				a	►	
	(K) Raman:	825vst	-	-	530m	420w	380st	◄				a	►	
$Sr_3CoTa_2O_9$(H)	IR/FIR:	800sh	700sh	670vst	565st	435sh	370sh	330sh	320vst	280sh	245m	205sh	145vst	140sh
	(H) Raman:	830m	-	-	530w	425w	385sh	◄				a	►	
	(K) IR/FIR:	-	710sh	670vst	615sh	430sh	380sh	350sh	320b	285sh	245sh	205sh 195sh	145vst	
$Sr_3NiTa_2O_9$(K)	IR/FIR:	835sh	720sh	680vst	615m	430sh	390sh	355sh	330vst	290sh	240sh	210sh	150st	
$Sr_3ZnTa_2O_9$(K)	IR/FIR:	825sh	700sh	665vst	585m	430sh	385sh	340sh	305vst	280sh	230sh	205m 180sh	140st	
	(K) Raman:	840vst	-	-	590w	440sh	380m	◄				a	►	

1) (K): Kubische, (H): Hexagonale Form

a) fehlender Meßbereich (Ramanspektren) bzw. nicht ausgewerteter FIR-Bereich (s. Text)

wurde versuchsweise den B-Translationen zugeordnet. Letztere besitzen damit in den Spektren mit Ausnahme der T(Co) in H-$Sr_3CoTa_2O_9$ eine Aufspaltung in zwei Komponenten, wie nach der Faktorgruppenanalyse zu erwarten ist. Dagegen ist im Bereich der T(A) anstelle der geforderten vier Absorptionen stets nur eine Bande erkennbar.

Für die inneren Schwingungen der hexagonalen Verbindungen ergibt die Faktorgruppenanalyse sieben raman- ($3A_{1g}+ 4E_g$) und zehn IR-aktive ($4A_{2u}+ 6E_u$) Rassen (vgl. Tab. 16 unter 2.2.4.6.). Nach der Analyse der Schwingungsbilder einer $M_2O_7O_{4/2}$-Gruppe in Abschnitt 2.2.4.6. lassen sich deren Moden mit denen von isolierten Oktaedern (ν_1- ν_6) in Beziehung setzen bzw. von deren Translations- und Rotationsbewegungen ableiten (s. Tab. 16). Danach sind die im Bereich der Valenzen ($\nu > 480$ cm^{-1}) zu beobachtenden zwei Banden im Ramanspektrum von ν_1- bzw. ν_2-Charakter, bzw. die vier im IR auftretenden Absorptionen vom ν_1-, $2x\nu_3$- und ν_2-Typ [1].

Die Deformationen erscheinen im IR als von den Valenzen deutlich getrennte niederfrequente Bandengruppe ($\nu < 440$ cm^{-1}). Dem in Tab. 16 unter 2.2.4.6. angegebenen Schema zufolge sollten dort jeweils zwei mit der ν_5 und ν_4 des Oktaeders korrespondierende Moden zugegen sein, sowie eine von der ν_6 abgeleitete Frequenz (s. Tab. 44). Daneben tritt in den Spektren bei $\sim$ 230 - 250 cm^{-1} eine weitere Absorption hinzu, die versuchsweise als die durch die Oktaedervernetzung entstehende zusätzliche Deformation (verhinderte Rotation, vgl. Tab. 16 unter 2.2.4.6.) erklärt und mit Def.(R) bezeichnet wird. In den Ramanspektren sind neben den zwei Valenzschwingungen zwei weitere Absorptionen auszuwerten (im Falle von H-$Ba_3CoTa_2O_9$ ist nur eine zu beobachten), welche sich aufgrund ihrer Frequenzlage bei $\sim$ 380 - 440 cm^{-1} den beiden nach Tab. 16 zu erwartenden Komponenten aus der ν_5-Oktaederschwingung zuordnen lassen. Dagegen werden die aus Oktaederrotationen

---

[1] Im Falle von H-$Ba_3NiNb_2O_9$ treten im Valenzgebiet fünf IR-aktive Schwingungen auf; dies könnte eine Erniedrigung der lokalen Symmetrie anzeigen.

und -translationen abgeleiteten drei restlichen ramanaktiven Moden (vgl. Tab. 16) vermutlich mit dem meßtechnisch zugänglichen Bereich nicht mehr erfaßt.

Die getroffene Zuordnung erhält dadurch eine Bestätigung, daß in den Fällen, für die sich laut Tab. 16 aus einer $MO_6(O_h)$-Mode sowohl ramanaktive als auch IR-aktive Banden ableiten, solche in einem jeweils engen Frequenzbereich in beiden Spektren zugegen sind (vgl. Tab. 44).

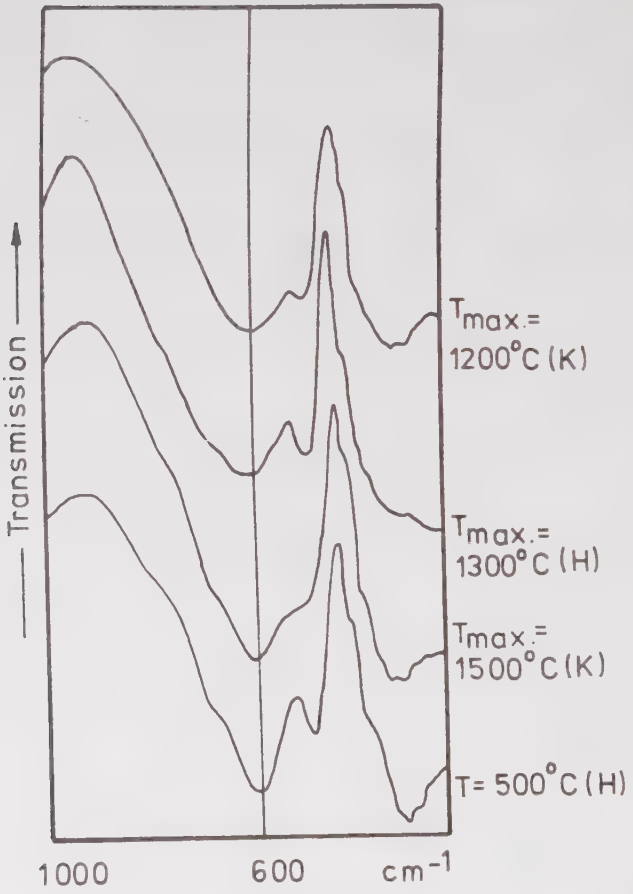
Die beobachteten Absorptionen wurden in Tab. 44 entsprechend den genannten Bereichen der Oktaederschwingungen eingeteilt.

Im Falle der kubischen Verbindungen läßt sich eine Faktorgruppenanalyse nicht durchführen, da aufgrund der statistischen Verteilung von B und M im Kristall verschiedenartige M_xO_y-Aggregate vorliegen. Die Sauerstoffkoordination von B und M sowie die der A-Kationen ist jedoch dieselbe wie in den 1:2 geordneten Perowskiten (Oktaeder bzw. Kuboktaeder); danach sollten sich die Frequenzen wie in diesen von den Oktaederschwingungen ableiten sowie die A- und B-Translationen als charakteristische Absorptionen in den bei der Besprechung der H-Formen angeführten Bereichen beobachten lassen. Die T(A) erscheint stets als eine Einzelbande, während die T(B) mit Ausnahme von K-$Ba_3MnTa_2O_9$ und K-$Sr_3NiTa_2O_9$ eine Aufspaltung in zwei Komponenten zeigt. Dabei wurde in K-$Ba_3BTa_2O_9$ (B = Co, Ni, Zn) sowie im Falle von $Sr_3ZnTa_2O_9$ wie auch bei der T(Co) in H-$Ba_3CoTa_2O_9$ (s.o.) eine bei ~ 165 - 180 cm^{-1} auftretende Schulter oder schwache Absorption an der niederfrequenten Flanke der T(B) deren Bereich zugeschlagen (s. Tab. 44).

Im Gebiet der inneren Schwingungen weisen die ungeordneten kubischen und die 1:2 geordneten hexagonalen Perowskite gleicher Zusammensetzung stets Banden in ungefähr demselben Frequenzbereich auf (vgl. Tab. 44); allein die Auflösung ist in den 3L-Verbindungen insbesondere im Gebiet der IR-aktiven Valenzschwingungen besser (vgl. dazu Abb. 53). Dieser Effekt rührt daher, daß die Frequenzen verschieden umfangreicher M_xO_y-Gruppen, wie sie im Falle der kubischen Formen zugegen sind, je nach Größe des Aggregats etwas variieren. Da jedoch

die M_xO_y-Einheiten als mehr oder weniger große Cluster von MO_6-Oktaedern aufzufassen sind, können die beobachteten Banden den Bereichen der $MO_6(O_h)$-Schwingungen zugeordnet werden. In Tab. 44 fand eine solche Einteilung Verwendung.

Abbildung 53 : IR-Spektren von $Ba_3CoNb_2O_9$ in kubischen (K) und hexagonalen (H) Modifikationen



4.6.3. Diffuse Reflexionsspektren und Bandenzuordnung

Die diffusen Reflexionsspektren der homogenen Verbindungen mit B^{II} = Co, Ni, Zn, Mn wurden im Bereich von 4000 - 30 770 cm^{-1} aufgenommen. Die Perowskite mit B = Mn sind schwarz; ihre Spektren zeigen einen ähnlichen Absorptionsverlauf wie das von $Ba_3MnSb_2O_9$ (s. Abb. 49 unter 4.5.3.) und konnten wie dort nicht ausgewertet werden.

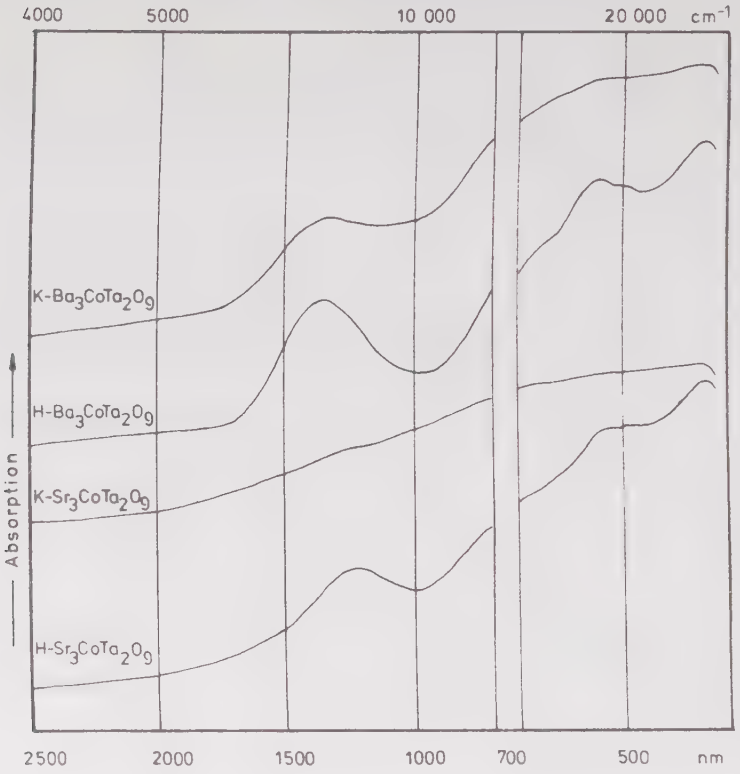
In den weißen Verbindungen mit B^{II} = Zn besitzen alle das Gitter aufbauende Ionen abgeschlossene Elektronenhüllen (Sr^{2+}, Ba^{2+} bzw. Nb^{5+}, Ta^{5+} jeweils Edelgas- und Zn^{2+}: d^{10}-Konfiguration). Danach sind in den Spektren allein charge transfer-Übergänge $O \rightarrow M^V$ (s. unter 2.3.1.) zu erwarten; in den homogenen Zn-Perowskiten erscheint im gewählten Meßbereich jeweils eine Absorption bei hoher Anregungsenergie (K-$Ba_3ZnNb_2O_9$: 30 120 cm^{-1}, sh; K-$Ba_3ZnTa_2O_9$: 30 395 cm^{-1}, m; K-$Sr_3ZnNb_2O_9$: 30 665 cm^{-1}, vst; K-$Sr_3ZnTa_2O_9$: 30 675 cm^{-1}, vst), die demnach einer CT-Komponente zuzuordnen ist.

Einen Teil der Spektren der Co- bzw. Ni-Verbindungen zeigt Abb. 54 und 55 (B^{II} = Co) bzw. 56 und 57 (B^{II} = Ni). Wie aus Abb. 55 und 57 hervorgeht, weisen die kubischen Formen bei allen Wellenzahlen eine starke Absorption auf, aus der sich die d-d-Übergänge nur schwach abheben, dagegen treten diese in den H-Formen deutlich aus dem Untergrund hervor. Diesem Effekt entspricht die zu beobachtende deutliche Farbaufhellung beim Phasenübergang K → H.
Die Farben der beiden Modifikationen der $A_3BM_2O_9$-Perowskite finden sich zusammen mit den gefundenen Bandenlagen in Tab. 45 (B^{II} = Co) bzw. in Tab. 46 (B^{II} = Ni).

Nach den Ausführungen unter 2.3.2. sind für die Co-Verbindungen drei d-d-Übergänge (ν_1 - ν_3) zu erwarten; die Zuordnung (s. Tab. 45) geschah wie auch unter 4.5.3. unter der Annahme eines schwachen Ligandenfeldes. Die ν_2 läßt sich im Spektrum von K-$Ba_3CoTa_2O_9$ nicht beobachten; sie ist auch im Falle der K-Formen von $Sr_3CoM_2O_9$ (M = Nb, Ta) sowie $Ba_3CoNb_2O_9$ nur näherungsweise anzugeben (starke Eigenabsorption des Präparats (vgl. Abb. 55)), doch erscheint die

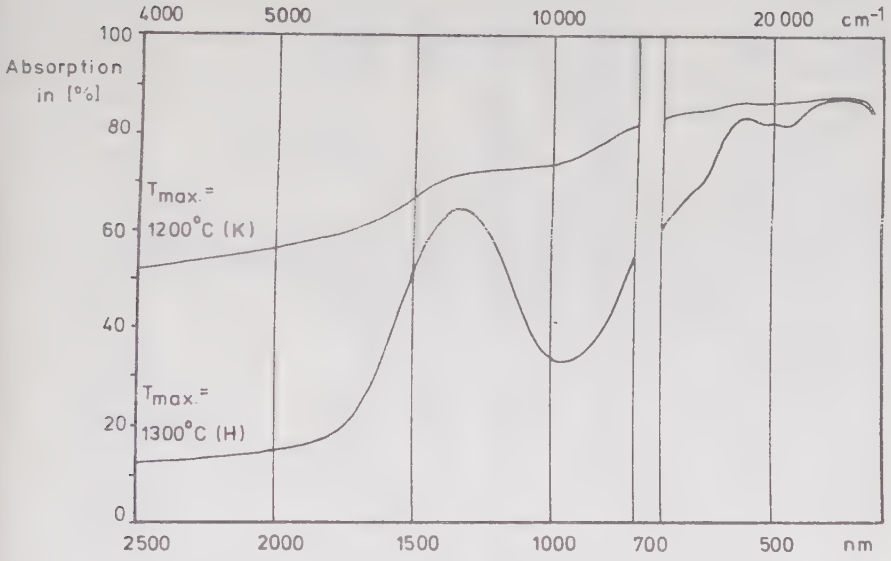
getroffene Zuordnung auch in diesen gesichert, wie das Frequenzverhältnis ν_2/ν_1 zeigt (~ 2,1 ; s. Tab. 45; vgl. dazu 2.3.2.).

Abbildung 54 : Diffuse Reflexionsspektren von Verbindungen des Typs $A_3CoM_2O_9$



Neben den erlaubten Quartett-Quartett-Übergängen ($\nu_1 - \nu_3$) erscheint in den Spektren der hexagonalen Co-Perowskite eine weitere Schulter bei ca.20 000 cm^{-1} (in Tab. 45 als IV bezeichnet) sowie in allen Verbindungen eine intensive Absorption (V), die im Falle der hexagonalen Ta-Verbindung bei ca.29 000 cm^{-1} angesiedelt ist, in allen anderen

Abbildung 55 : Diffuse Reflexionsspektren der K- und H-Form von $Ba_3CoNb_2O_9$



Präparaten jedoch als breiteres Maximum mit Schwerpunkt bei niedrigeren Frequenzen (~ 27 000 cm^{-1}) erscheint. Eine mögliche Deutung dieser Absorptionen könnte in Übergängen zu Dublettermen liegen (IV: nach $^2T_{2g}$ oder $^2T_{1g}$;V: nach $^2A_{1g}$; vgl. das TANABE-SUGANO-Diagramm in Abb. 27 unter 2.3.2.).

Daneben ist - wie ein Vergleich mit den Verbindungen mit B^{II} = Zn (s.o.) zeigt - im Frequenzbereich der Bande V auch mit CT-Übergängen zu rechnen; eine Entscheidung und endgültige Aussage über den Charakter dieser Absorption ist daher nicht möglich.

Tab. 45 enthält die mit den unter 2.3.2. angegebenen Beziehungen näherungsweise bestimmten 10 Dq-Werte sowie die Racah-Parameter B. Erstere erweisen sich im Falle der Sr-Verbindungen

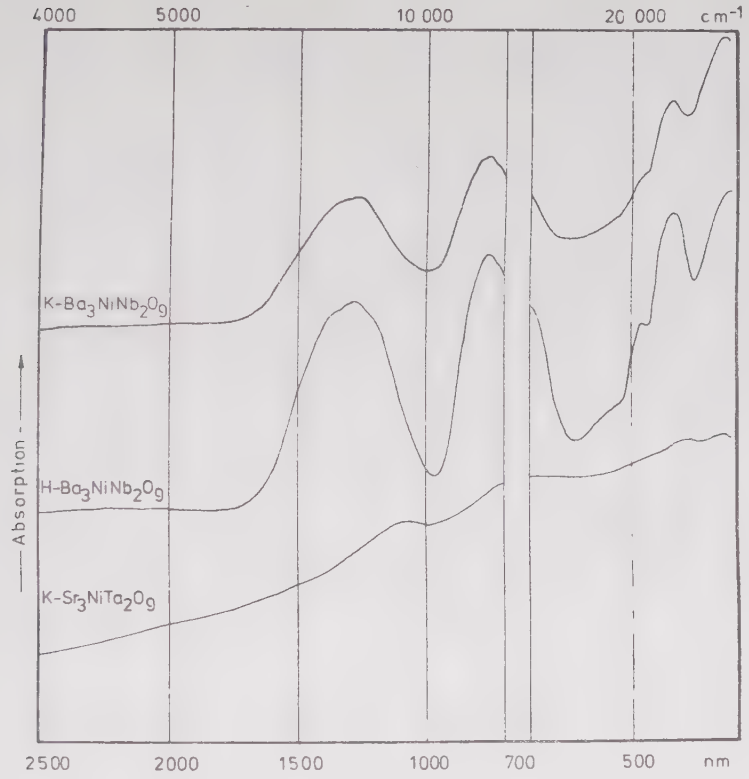
Tabelle 45 : Bandenlagen [cm^{-1}] in den diffusen Reflexionsspektren von Verbindungen des Typs $A_3CoM_2O_9$ (A = Sr, Ba; M = Nb, Ta) sowie Farbe, Ligandenfeld- und Racah-Parameter 10 Dq bzw. B [cm^{-1}]

Verbindung	Struktur	Farbe	$^4T_{2g} \leftarrow {}^4T_{1g}$ I(ν_1)	$^4A_{2g} \leftarrow {}^4T_{1g}$ II(ν_2)	$^4T_{1g}(P) \leftarrow {}^4T_{1g}$ III(ν_3)	IV[1]	V[1]	ν_2/ν_1	10Dq[2]	B
$Ba_3CoNb_2O_9$	KUBISCH	braunschwarz	7355b	~15400	18150b	-	26595b	$2,0_9$	9200	840
	HEXAGONAL	rotbraun	7445vst	15625sh	18050m	19800sh	26595b	$2,1_o$	9300	830
$Ba_3CoTa_2O_9$	KUBISCH	dunkelbraun	7545b	-	18180b	-	26880b	-	9400	840
	HEXAGONAL	rotbraun	7420vst	15675sh	18180st	19960sh	28985vst	$2,1_1$	9300	840
$Sr_3CoNb_2O_9$	KUBISCH	braunschwarz	7700sh	~17000sh	18180sh	-	26880b	$2,1_3$	9600	830
$Sr_3CoTa_2O_9$	KUBISCH	braunschwarz	7700sh	~16500sh	18520sh	-	27390b	$2,1_4$	9600	850
	HEXAGONAL	hellbraun	7960st	16695sh	18905m	20660sh	29155vst	$2,1_o$	9900	865

1) s. Text

2) aus ν_1

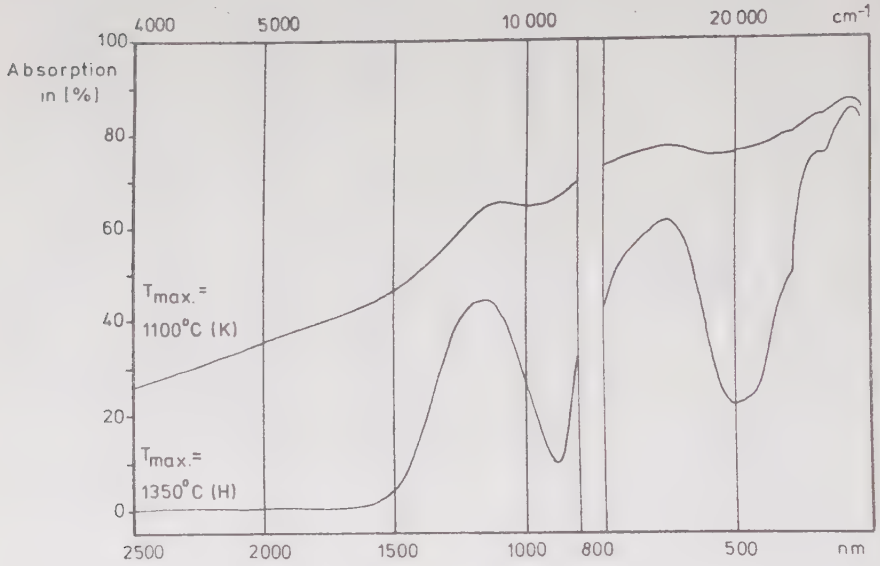
Abbildung 56 : Diffuse Reflexionsspektren von Verbindungen des Typs $A_3NiM_2O_9$



stets größer als in denen mit A^{II} = Ba. Der Grund hierfür dürfte in den kleineren Zellvolumina der Sr-Perowskite zu sehen sein, durch die in Folge von kleineren Co-O-Abständen die Stärke der auf das B-Ion wirkende Ligandenfeld erhöht wird.

Demgegenüber zeigen die B-Parameter keine durchgehende Abhängigkeit von der Besetzung der A-Positionen; die für $Sr_3CoTa_2O_9$ (K-Form: 850 cm^{-1}; H-Form 865 cm^{-1}) bestimmten Werte sind zwar gegenüber denen von $Ba_3CoTa_2O_9$ erhöht (K-Form ≙ H-Form ≈ 840 cm^{-1}), besitzen im Falle von

Abbildung 57 : Diffuse Reflexionsspektren der K- und H-Form von $Ba_3NiNb_2O_9$



K-$Sr_3CoNb_2O_9$ (B = 830 cm^{-1}) und $Ba_3CoNb_2O_9$ (B = 840 cm^{-1} (H); B = 830 cm^{-1} (K)) jedoch dieselbe Größenordnung.

Ein Vergleich der kubischen mit den hexagonalen Modifikationen ergibt ein Ansteigen von 10 Dq in $Sr_3CoTa_2O_9$ (10 Dq = 9600 cm^{-1} (K-Form) bzw. 9900 cm^{-1} (H-Form)) sowie $Ba_3CoNb_2O_9$ (10 Dq = 9200 cm^{-1} (K-Form) bzw. 9300 cm^{-1} (H-Form)); doch zeigt sich bei $Ba_3CoTa_2O_9$ ein umgekehrtes Verhalten: 10 Dq (K) = 9400 cm^{-1}; 10 Dq (H) = 9300 cm^{-1}. Eine Systematik ist darin ebensowenig zu erkennen wie im Gang der B-Parameter ($Ba_3CoTa_2O_9$: $B_{K\text{-Form}} = B_{H\text{-Form}}$; $Ba_3CoNb_2O_9$: $B_{K\text{-Form}} > B_{H\text{-Form}}$; $Sr_3CoTa_2O_9$: $B_{K\text{-Form}} < B_{H\text{-Form}}$; vgl. dazu Tab. 45).

Die Absorptionen der Ni-Spektren (s. Tab. 46) wurden entsprechend dem unter 2.3.2. angegebenen Termschema (s. Abb. 30) zugeordnet. Dabei war eine ausschließlich bei der K- und H-Form von $Ba_3NiNb_2O_9$ auftretende Schulter bei ca. 18 000 cm^{-1} nicht zu deuten (in Tab. 46 als III bezeichnet). Eine solche Bande ist auch in dem unter [34] abgebildeten Spektrum der K-Phase dieses Perowskits zugegen (s. dort Abb. 4), erfuhr jedoch ebenfalls keine Erklärung. Eine Zuordnung zum Übergang $^1E_{1g} \leftarrow {}^3A_{2g}$ kann ausgeschlossen werden, da dessen Energie im Falle des schwachen Ligandenfeldes nahe bei der $^3T_{1g} \leftarrow {}^3A_{2g}$ - Absorption liegen sollte (vgl. Abb. 30). Nach dem in ([33], S. 113) angegebenen TANABE-SUGANO-Diagramm behält der ^1E_g-Term auch bei stärkeren Ligandenfeldern seine Energie nahezu bei und wird nach den unter ([33], S. 334) tabellierten Werten nie bei höheren Frequenzen als 15 500 cm^{-1} gefunden. Weiter ist eine Verunreinigung durch Spuren von Nickeloxid auszuschließen, da auch dieses im fraglichen Bereich (~ 18 000 cm^{-1}) keine Absorption aufweist.

Die nach Abb. 30 zu erwartende dreifache Aufspaltung des $^3T_{2g} \leftarrow {}^3A_{2g}$-Übergangs (in Tab. 46 mit (I) bezeichnet) ist stets nur undeutlich zu erkennen; im Falle der kubischen Sr-Verbindungen kann hierfür lediglich eine breite Bande festgestellt werden. Im Gebiet der $^3T_{1g} \leftarrow {}^3A_{2g}$ und $^1E_g \leftarrow {}^3A_{2g}$ - Absorptionen lassen sich statt der dort erwarteten vier Frequenzen (vgl. unter 2.3.2.) nur zwei (in $Sr_3NiM_2O_9$ (M = Nb, Ta) jeweils nur eine) auswerten; aufgrund der schlechten Auflösung muß eine weitergehende Zuordnung in diesem Bereich unterbleiben.

Im energiereichen Gebiet ist stets eine intensive Absorption bei ca. 30 000 cm^{-1} anzutreffen, die - wie ein Vergleich mit den Zn-Spektren zeigt - einer CT-Komponente $O \rightarrow M^V$ zuzuordnen sein dürfte (vgl. 2.3.1.).

Aus den Spektren wurden entsprechend den in Abb. 30 angegebenen Termenergien unter Verwendung der Schwerpunkte von Bande I und II der Wert von 10 Dq sowie der Racah-Parameter B bestimmt. Der Ligandenfeldparameter 10 Dq weist beim Übergang von den Perowskiten mit A^{II} = Ba (10 Dq ~ 7600 cm^{-1} bis

Tabelle 46 : Bandenlagen [cm^{-1}] in den diffusen Reflexionsspektren von Verbindungen des Typs $A_3NiM_2O_9$ (A = Sr, Ba; M = Nb, Ta) sowie Farbe, Ligandenfeld- und Racah-Parameter 10 Dq bzw. B [cm^{-1}]

Verbindung	Struktur	Farbe	$^3T_{2g} \leftarrow {}^3A_{2g}$(I)			$^3T_{1g} \leftarrow {}^3A_{2g}$(II)		(III)[1]	$^1T_{2g} \leftarrow {}^3A_{2g}$	$^3T_{1g} \leftarrow {}^3A_{2g}$	CT	10Dq	B
						$^1E_g \leftarrow {}^3A_{2g}$							
$Ba_3NiNb_2O_9$	KUBISCH	gelbgrau	7570sh	7800st	8080sh	12805st	13315sh	17985sh	20535sh	23200m	30675vst	7800	840
	HEXAGONAL	hellgelb	7570sh	7815vst	8145sh	13005vst	13475sh	18085sh	20490m	23200st	30580vst	7800	865
$Ba_3NiTa_2O_9$	KUBISCH	gelbgrau	7195sh	7645st	8040sh	12675st	13890m	-	20965sh	23255st	30250vst	7600	860
$Sr_3NiNb_2O_9$	KUBISCH	graugrün		8850b		14500b		-	22220sh	24630b	29850vst	8850	855
	HEXAGONAL	hellgrün	8140sh	8775vst	9165sh	14085sh	14750vst	-	22025sh	25000st	30120vst	8800	840
$Sr_3NiTa_2O_9$	KUBISCH	graugrün		8850b		14300b		-	21785sh	25000 b	30395vst	8850	855

1) s. Text

7800 cm^{-1}) zu denen mit A^{II} = Sr (10 Dq ~ 8800 - 8850 cm^{-1}) einen deutlichen Anstieg auf, was wie auch im Falle der Co-Verbindungen mit dem in letzteren vorliegenden stärkeren Ligandenfeld zu deuten ist. Die B-Parameter liegen stets in einem schmalen Bereich (840 - 865 cm^{-1}), wobei sich keine Systematik erkennen läßt (vgl. Tab. 46). Wie ein Vergleich mit den Co-Spektren zeigt, besitzen die Nickel-Verbindungen stets deutlich kleiner 10 Dq-Werte [1]. Obwohl letztere für beide Jonen der spektrochemischem Serie zufolge etwa denselben Betrag aufweisen sollten, scheint der hier beobachtete Effekt im Falle oxidischer Verbindungen dieser Kationen allgemeine Gültigkeit zu besitzen: So wird z.B. für CoO/MgO in der Literatur 10 Dq = 9600 cm^{-1} und für NiO/MgO 10 Dq = 8600 cm^{-1} angegeben [91].

---

1) Dies gilt auch für die unter 4.5.3. beschriebenen Sb-Perowskite

4.6.4. Diskussion

Niob- und Tantalperowskite des Typs $A_3BM_2O_9$ (A = Sr, Ba; B = Mn, Co, Ni, Zn) zeigen Polymorphieerscheinungen: In der Reihenfolge steigender Temperatur entsteht zunächst eine kubische Phase mit 1/3 der Formeleinheit pro Elementarzelle und statistischer Verteilung von B und M; daran schließt sich eine Gebiet an, in dem eine hexagonale Modifikation mit einer Formeleinheit pro Zelle und einer 1:2-Ordnung von B und M auftritt (3L-Struktur; s. Abb. 19 unter 2.2.4.6.). Die hexagonale Phase von $Ba_3CoNb_2O_9$ erfuhr eine weitere Behandlung bei erhöhter Temperatur, dabei fand eine erneute Umwandlung in die kubische Form statt, die bei langsamem Abkühlen wieder in die hexagonale Modifikation überging (s. unter 4.6.1.).

Ordnungs- Unordnungsphänomene sind auch in anderen Verbindungen mit Perowskitstruktur zugegen (vgl. z.B. unter [92]); doch stellt dort die Tieftemperaturform (TT) stets die geordnete und die Hochtemperaturform (HT) die ungeordnete Phase dar. Demzufolge entspricht die mit steigender Temperatur an $Ba_3CoNb_2O_9$ beobachtete H → K -Umwandlung dem zunächst zu erwartenden Verhalten, während das Auftreten einer ungeordneten TT-Form in den unter 4.6.1. beschriebenen Verbindungen außergewöhnlich ist. Eine mögliche Erklärung könnte darin gesehen werden, daß die zur Darstellung der TT-Phasen mit kubischer Struktur erforderliche Temperatur noch nicht die nötige Energie zum Ablauf der bei einer Ausbildung einer 1:2-Ordnung zwischen B und M notwendigen Platzwechselvorgänge zu liefern vermag. Ein weiteres Argument hierfür stellt die beim langsamen Abkühlen reversibel auftretende Strukturänderung von K → H im Falle von $Ba_3CoNb_2O_9$ bzw. die Beibehaltung der H-Form bei $Ba_3BNb_2O_9$ (B^{II} = Co, Ni, Mn) dar.

Die 1:2 geordneten Sr-Perowskite weisen geringe Abweichungen von der hexagonalen Zellsymmetrie auf (s. unter 4.6.1.), doch sind sie in ihren Eigenschaften den bariumhaltigen Verbindungen außerordentlich ähnlich, so daß diese gemeinsam betrachtet werden können (vgl. dazu die schwingungsspektroskopischen Untersuchungen unter 4.6.2.).

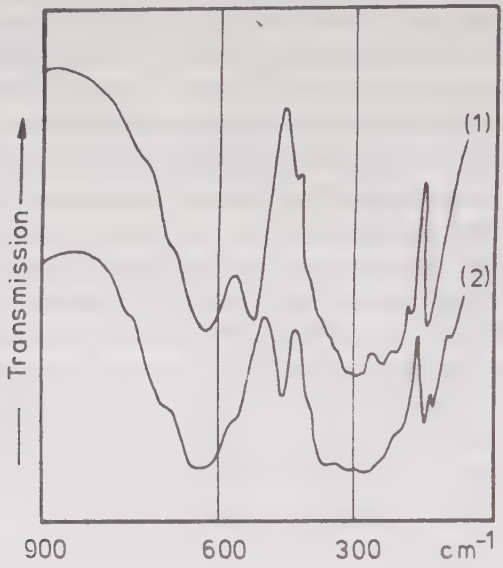
Zur Deutung der Schwingungsspektren der H-Formen läßt sich das unter 2.2.4.6. abgeleitete Konzept für die inneren Moden einer $M_2O_7O_{4/2}$-Einheit heranziehen. Die Frequenzen sollten nach der in Tab. 16 enthaltenen Beziehung zwischen den Moden von MO_6 (O_h) und denen von $M_2O_7O_{4/2}$ (D_{3d}) entsprechend den Bereichen der Oktaederschwingungen eingeteilt werden können. Daneben sind nach Tab. 16 zusätzliche Deformationen zu erwarten, die sich aus den MO_6-Rotationen und -Translationen ergeben.

Da für die Ramanspektren nicht der gesamte Frequenzbereich meßtechnisch zugänglich war, kann die Anzahl der gefundenen Absorptionen mit den aus der Faktorgruppenanalyse (s. Tab. 11) und der Schwingungsbildanalyse (s. unter 2.2.4.6.) resultierenden Rassen nur im Falle der IR/FIR-Spektren der im gesamten Gebiet ausgewerteten Ta-Verbindungen erfolgen: Dort stehen den erwarteten zehn Schwingungen jeweils ebensoviele beobachtete gegenüber und auch die Verteilung der Frequenzen auf die Bereiche der Oktaederschwingungen gemäß Tab. 16 steht in Einklang mit dem unter 2.2.4.6. abgeleiteten Modell (s. Tab. 44), das demnach als ein gutes Konzept zur Deutung der Schwingungsspektren von $M_2O_7O_{4/2}$-Gruppen enthaltenden Strukturen angesehen werden kann.

Wie unter 4.5.2. besprochen, besitzt $Ba_3CuSb_2O_9$ (hex. $BaTiO_3$-Struktur) ein ähnliches IR-Spektrum wie die Ta- und Nb-Perowskite vom 3L-Typ (vgl. dazu Abb. 58). Die Verbindung könnte nach der Argumentation unter 4.5. dem Verteilungmodell 2 (unter 4.1.) für die Cu- und Sb-Jonen zugehören (R.G. $P6_3mc$ - C^4_{6v}) und zwei $M_2O_7O_{4/2}$-Einheiten in der Zelle enthalten. Allein eine bei $\sim 455\ cm^{-1}$ auftretende mittelstarke Bande wird in den 3L-Stapelvarianten nicht beobachtet, doch ist die Energiedifferenz zum Bereich der Deformationen (in letzteren bei $\sim \nu < 430\ cm^{-1}$) so klein, daß es sich dabei entsprechend der Korrelation in Tab. 38 um die von einer $M_2O_7O_{4/2}$-Deformation abgeleiteten Absorption handeln dürfte.

Die Spektren der K-Formen der Nb- und Ta- Verbindungen weisen für gleiches A-Kation stets ähnliche Frequenzlagen wie die hexagonalen Modifikationen auf. Wie unter 4.6.2. ausgeführt,

Abbildung 58 : IR- und FIR-Spektren von H-$Ba_3CoTa_2O_9$ (1) und $Ba_3CuSb_2O_9$ (2)



kann eine Zuordnung zu den Oktaederschwingungen erfolgen, doch läßt sich wegen der durch die statistischen Besetzungsverhältnisse verschiedenartigen M_xO_y-Polyeder weder eine Faktorgruppenanalyse noch eine Schwingungsbildanalyse sinnvoll durchführen. Eine Voraussage der zu erwartenden Schwingungen kann daher nicht getroffen werden.

Einen genaueren Einblick in die Umgebung von B^{II}-Ionen mit unvollständig besetztem d-Niveau erlauben die Reflexionsspektren (B^{II} = Co, Ni, Cu), in denen $d^n \rightarrow d^{n'}$-Übergänge zu erwarten sind (vgl. unter 2.3.2.).

Dabei erweisen sich die Spektren der K- und H-Formen mit M = Nb bzw. Ta und gleichem A-Ion bezüglich ihrer Bandenlage als nahezu identisch (s. unter 4.6.3.) und können gemeinsam besprochen werden; demgegenüber weisen, wie unter 4.6.3. besprochen, die Ba- und Sr-Perowskite charakteristische Unterschiede auf: Die 10 Dq-Parameter besitzen in

letzteren deutlich erhöhte Werte (vgl. z.B. Tab. 47: $A_3NiNb_2O_9$ mit A = Ba: 10 Dq ~ 7800 cm^{-1}; A = Sr: 10 Dq ~ 8800 cm^{-1}) , was das durch die Verkleinerung der Elementarzelle bedingte stärkere Ligandenfeld anzeigt. Tab. 47 enthält daneben die 10 Dq-Werte sowie die Racah-Parameter von Nickel-Perowskiten, die der Literatur [34,36,93,94] entnommen wurden, sowie die Daten von $Ba_3NiSb_2O_9$ (s. unter 4.5.3.). Aus einem Vergleich geht hervor, daß auch in anderen Verbindungen bei Substitution von Ba^{II} auf den A-Positionen durch das kleinere zweiwertige Strontium 10 Dq ansteigt (Ba_2NiWO_6: 10 Dq ~ 7400 cm^{-1}; Sr_2NiWO_6: 10 Dq ~ 8500 cm^{-1}).

Weiterhin zeigt Tab. 47, daß bei gleicher Umgebung der BO_6-Oktaeder (Verknüpfung über Ecken (c) bzw. übereine Fläche (h) mit den MO_6-Gruppen) und identischen A-Kationen eine geringe Beeinflussung von 10 Dq durch die Wertigkeit des M-Kations stattfindet: Ba_2NiWO_6: 10 Dq ~ 7400 cm^{-1}; $Ba_3NiNb_2O_9$: 10 Dq ~ 7800 cm^{-1}; bzw. Sr_2NiTeO_6: 10 Dq ~ 6600 cm^{-1}; $Sr_3NiSb_2O_9$: 10 Dq ~ 6900 cm^{-1}; die danach zu beobachtende geringfügige Zunahme von der W- zur Nb- bzw. von der Te- zur Sb-Verbindung dürfte darauf zurückzuführen sein, daß im Falle der höhergeladenen M-Kationen durch die kürzeren M-O-Abstände das auf Ni^{2+} einwirkende Ligandenfeld etwas geschwächt wird.

Wie sich durch Vergleich von Perowskiten mit d^0- und solchen, die d^{10}-konfigurierte M-Kationen enthalten, ergibt (W^{6+} und Te^{6+} bzw. Nb^{5+} und Sb^{5+}), zeigt 10 Dq in ersteren einen deutlich höheren Wert (Sr_2NiWO_6: 10 Dq ~ 8500 cm^{-1}; $Sr_3NiNb_2O_9$: 10 Dq ~ 8800 cm^{-1}) als in d^{10}-Verbindungen (Sr_2NiTeO_6: 10 Dq ~ 6600 cm^{-1}; $Sr_3NiSb_2O_9$: 10 Dq ~ 6900 cm^{-1}). Die Erklärung hierfür ist in einem erhöhten π-Anteil für die B^{II}-O-Bindung im Falle der d^{10}-konfigurierten M-Ionen zu sehen [34], da letztere die π-Bahnen des Sauerstoffs nicht beanspruchen können.

Der Einfluss der Oktaederverknüpfung ist aus den Ligandenfeldparametern 10 Dq besonders gut zu entnehmen: Wie die für die Tellurverbindungen $Ba_2Ni_{0,02}Mg_{0,98}TeO_6$ und $Ba_2Ni_{0,1}Ca_{0,9}TeO_6$ mit ausschließlich eckenverknüpften und

Tabelle 47 : 10 Dq- und B-Parameter für oxidische Nickel-Perowskite [cm^{-1}]

	Struktur	Verknüpfung[1] der BO_6-Oktaeder	10Dq	B	Lit.
$Ba_3NiSb_2O_9$	hex.$BaTiO_3$	c	6500	860	s.unte 4.5.3.
	"	c	6200	-	[34]
	"	h	6500	860	[36]
$Sr_3NiSb_2O_9$	primitiv kubisch	c	6900	860	[34]
Ba_2NiTeO_6	12 L	h	7200	820	[93]
$Ba_2Ni_{0,02}Mg_{0,98}TeO_6$	1:1 geordn. Perowskit	c	5450	865	[93]
$Ba_2Ni_{0,1}Ca_{0,9}TeO_6$	"	c	4800	850	[34]
Sr_2NiTeO_6	1:1 geordn. Perowskit	c	6600	865	[34]
Ba_2NiWO_6	"	c	7400	845	[34]
$Ba_2Ni_{0,1}Ca_{0,9}WO_6$	"	c	6300	850	[34]
Sr_2NiWO_6	"	c	8500	860	[34]
$Ba_3NiNb_2O_9$	hex. 3L	c	7800	865	s.unte 4.6.
$Sr_3NiNb_2O_9$	"	c	8800	840	"
$Ba_4NiRe_2\square O_{12}$	12 L	h	8700[2]	-	[94]
$Sr_4NiRe_2\square O_{12}$	12 L	c	8200	-	[94]

1) c: Eckenverknüpfung ; h: partielle Flächenverknüpfung

2) aus der Lage der langwelligsten Absorption entnommen

Ba_2NiTeO_6 mit partiell flächenverknüpften NiO_6-Oktaedern der Literatur entnommenen Werte zeigen, besitzen letztere höhere Ligandenfeldparameter ($Ba_2Ni_{0,02}Mg_{0,98}TeO_6$: 10 Dq ~ 5450 cm^{-1}; $Ba_2Ni_{0,1}Ca_{0,9}TeO_6$: 10 Dq ~ 4800 cm^{-1} [1]); bzw. Ba_2NiTeO_6: 10 Dq ~ 7200 cm^{-1}).
Ein entsprechender Vergleich von $Ba_3NiNb_2O_9$ (10 Dq ~ 7800 cm^{-1}) sowie Ba_2NiWO_6 (10 Dq ~ 7400 cm^{-1}) mit ecken- und $Ba_4NiRe_2\square O_{12}$ (10 Dq ~ 8700 cm^{-1}) mit flächenverknüpften NiO_6-Gruppen zeigt denselben Effekt. Hierbei ist allerdings zu beachten, daß eine geringe Abhängigkeit von der M-Wertigkeit überlagert sein könnte (s.o.), welche jedoch gegenüber entsprechenden hypothetischen M^V-Perowskiten in leicht erniedrigten 10 Dq-Werten der W^{VI}- und Re^{VII}-Verbindungen zum Ausdruck kommt.

Der 10 Dq-Parameter von $Ba_3NiSb_2O_9$ ist mit ~ 6500 cm^{-1} einerseits deutlich kleiner als der von Ba_2NiTeO_6 (~ 7200 cm^{-1}), das flächenverknüpfte Oktaeder enthält (die M-Wertigkeit würde bei gleicher Verknüpfungsart einen entgegengesetzten Gang erwarten lassen (s.o.)) und andererseits deutlich kleiner als von $Ba_3NiNb_2O_9$ (~ 7800 cm^{-1}; Unterschied d^{10}/d^0 (s.o.)).

---

1) Ein Vergleich mit den Perowskiten $Ba_2Ni_{0,1}Ca_{0,9}WO_6$ und Ba_2NiWO_6, in denen eckenverknüpfte Oktaeder zugegen sind (10 Dq ~ 6300 cm^{-1} bzw.~7400 cm^{-1}) zeigt, daß bei einer teilweisen Substitution von Nickel ($r_{Ni^{2+}}$ = 0,69 Å [57]) durch größere Ionen ($r_{Mg^{2+}}$ = 0,72 Å; $r_{Ca^{2+}}$ = 1,00 Å) infolge der damit verbundenen Aufweitung des Gitters das Ligandenfeld eine Abschwächung erfährt (Δ ~ 1200 cm^{-1}). Damit kann aus dem 10 Dq-Parameter von $Ba_2Ni_{0,1}Ca_{0,9}TeO_6$ (~ 4800 cm^{-1}) näherungsweise derjenige des hypothetischen Ba_2NiTeO_6 mit eckenverknüpften NiO_6-Oktaedern berechnet werden (~ 6000 cm^{-1}). Dieser Wert liegt im Vergleich zu dem in der partielle flächenverknüpften NiO_6-Oktaeder enthaltenden Form (~ 7200 cm^{-1}) tiefer und unterstreicht die Argumentationsweise.

Nach der vorgenommenen Argumentation stellen diese beiden Indizien einen starken Hinweis auf das Vorliegen von eckenverknüpften NiO_6-Oktaedern in der Sb-Verbindung dar. Der weitere hier beobachtete experimentelle Befund: Anstieg von 10 Dq bei Einführung des kleineren Strontiums in die A-Position der Perowskite wird - wie ein Vergleich mit $Sr_3NiSb_2O_9$ (10 Dq ~ 6900 cm^{-1}) zeigt - befolgt. Bei einer Überlagerung dieses Effekts mit einem Übergang von ecken- zu flächenverknüpften Oktaedern sollten demgegenüber die Verhältnisse umgekehrt liegen: Sr_2NiTeO_6 sowie $Sr_4NiRe_2\square O_{12}$ (NiO_6-Oktaeder jeweils eckenverknüpft; 10 Dq ~ 6600 cm^{-1} bzw. ~ 8200 cm^{-1}) besitzen kleinere Ligandenfeldparameter als die entsprechenden Ba-Verbindungen mit partiell flächenverknüpften NiO_6-Gruppen (Ba_2NiTeO_6: 10 Dq ~ 7200 cm^{-1}; $Ba_4NiRe_2\square O_{12}$: 10 Dq ~ 8700 cm^{-1}).

Danach läßt sich aus den Reflexionsspektren wie auch unter 4.5. aus den schwingungsspektroskopischen Untersuchungen in $Ba_3NiSb_2O_9$ im Gegensatz zu dem unter [36] angegebenen Strukturvorschlag mit großer Sicherheit auf eine Ni/Sb-Verteilung auf der Oktaederposition der hexagonalen $BaTiO_3$-Struktur entsprechend der Ordnungsvariante 1 (s. unter 4.1.) schließen, wie auch unter [34,81] vorgeschlagen.

Die unter [36] verwendete Argumentation für das Verteilungsmodell 2 (s. unter 4.1.) stützt sich in erster Linie auf röntgenographische Untersuchungen (die wegen der geringen Unterschiede im Streuvermögen von Ni und Sb eine Fixierung deren Lagen mit nur geringer Genauigkeit erlauben) und auf das Auftreten von etwa gleich starken Absorptionen in den Hoch- und Tieftemperaturelektronenspektren, was nach Meinung der Autoren auf das Fehlen eines Inversionszentrums in der Lage des Ni^{II}-Ions im Kristall hinweist. Letzteres erscheint jedoch wenig überzeugend, da im Falle von $Ba_3CuSb_2O_9$, für das in der vorliegenden Untersuchung wie auch in [36,82] die Kationenordnung gemäß dem Verteilungsmodell 2 (R.G. $P6_3mc$ - C_{6v}^4) bestimmt wurde, ein entsprechender Effekt nicht erkennbar ist [36]. Dagegen zeigen

die 10 Dq-Parameter von $Ba_3CuSb_2O_9$, die in Tab. 48 Literaturdaten gegenübergestellt wurden, daß in der Struktur ein partiell flächenverknüpfter CuO_6-Oktaeder vorliegen sollte: Im Gegensatz zu den Nickelperowskiten besitzt $Ba_3CuSb_2O_9$ (10 Dq ~ 7300 cm^{-1}) einen größeren Ligandenfeldparameter als Ba_2CuTeO_6 (~ 6850 cm^{-1}), danach sollten nicht wie dort verschieden, sondern gleichartig verknüpfte CuO_6-Gruppen vorliegen; der Anstieg von der Te- zur Sb-Verbindung dürfte - wie bereits besprochen - auf die verschiedene Wertigkeit des M-Kations zurückzuführen sein. Daneben besitzt $Sr_3CuSb_2O_9$ mit eckenverknüpften CuO_6-Einheiten nicht etwa wie beim Vorliegen von ebensolchen in $Ba_3CuSb_2O_9$ zu erwarten wäre, einen höheren 10 Dq-Wert, sondern dieser weist mit ~ 7050 cm^{-1} vielmehr einen kleineren Betrag auf: Der durch die Sr-Substitution zunächst größer zu erwartenden 10 Dq-Parameter wird durch die veränderte CuO_6-Oktaederverknüpfung wieder abgesenkt. Als Vergleich hierzu können auch die Nickel-Verbindungen A_2NiTeO_6 und $A_4NiRe_2\square O_{12}$ (A = Sr, Ba) herangezogen werden (s.o.).

Ein weiteres Indiz für die Sonderstellung der Cu-Verbindung innerhalb der Reihe $Ba_3BSb_2O_9$ ist in der Abfolge der 10 Dq-Parameter zu sehen: Wie unter 4.6.3. besprochen besitzen diese im Falle der mit MgO verdünnten Übergangsmetalloxiden $B^{II}O$ (B^{II} = Co, Ni) die Reihenfolge Co^{II} (10 Dq ~ 9600 cm^{-1}) > Ni^{II} (10 Dq > 8600 cm^{-1}) [1] an die sich nach [96,97] für CuO/MgO ein niedrigerer Wert (10 Dq ~ 8100 cm^{-1}) anschließt. Demgegenüber weisen die 10 Dq-Werte im System $Ba_3BSb_2O_9$ einen anderen Gang auf: Co^{II} (~ 7700 cm^{-1}) > Cu^{II} (~ 7300 cm^{-1}) > Ni^{II} (~ 6500 cm^{-1}).

Im Falle der Co-Perowskite (s. Tab. 48) stehen aus der Literatur keine Vergleichsdaten zur Verfügung, doch ist die Differenz der 10 Dq-Werte zwischen dem d^0-Perowskit

---

1) Die 10 Dq-Werte in den Verbindungen des Typs $A_3BM_2O_9$ (H) gehorchen derselben Beziehung: z.B.: $Ba_3CoNb_2O_9$: 10 Dq ~ 9300 cm^{-1} > $Ba_3NiNb_2O_9$: 10 Dq ~ 7800 cm^{-1} (s. unter 4.6.3.).

Tabelle 48 : 10 Dq- und B-Parameter für oxidische Cu- und Co-Perowskite [cm^{-1}]

	Struktur	Verknüpfung [1] der BO_6-Oktaeder	10Dq	B	Lit.
$Ba_3CuSb_2O_9$	hex.$BaTiO_3$	h	7300	-	s.unter 4.5.3.
	"	h	7100	-	[36]
$Sr_3CuSb_2O_9$	tetragonal verzerrter Perowskit	c	7050	-	[36]
Ba_2CuTeO_6	triklin verzerrte Ba_2NiTeO_6-Struktur (12L)	h	6850	-	[95]
$Ba_3CoSb_2O_9$	hex.$BaTiO_3$	c	7700	840	s.unter 4.5.3.
$Ba_3CoNb_2O_9$	3L-Struktur	c	9300	830	s.unter 4.6.3.
$Sr_3CoTa_2O_9$	3L-Struktur	c	9900	865	s.unter 4.6.3.

[1] c: Eckenverknüpfung ; h: partielle Flächenverknüpfung

($Ba_3CoNb_2O_9$) umd der d^{10}-Verbindung ($Ba_3CoSb_2O_9$) mit $\Delta \sim$ 1600 cm^{-1} noch größer als in den entsprechenden mit B^{II} = Ni ($\Delta \sim$ 1300 cm^{-1}). Demgemäß kann auch im Co-Perowskit mit M = Sb eine partielle Flächenverknüpfung der CoO_6-Oktaeder ausgeschlossen werden, da eine solche das Anwachsen von 10 Dq zur Folge hätte und dadurch die Differenz der Ligandenfeldparameter der Sb- und Nb-Verbindung im Vergleich zu den Ni-Perowskiten verkleinern würde.

Die in Tab. 47 für Ni^{II} sowie in Tab. 48 für Co^{II} enthaltenen Racah-Parameter B streuen nur wenig um einen Mittelwert

von ~ 840 cm^{-1}, der etwa 20 % bzw. 13,5 % unter dem für das freie Ni^{2+}- bzw. Co^{2+}-Ion beobachteten Wert von 1041 cm^{-1} (Ni^{2+}) bzw. 971 cm^{-1} (Co^{2+}) ([33], S. 164) liegt. Sie erweisen sich damit als nur wenig vom Bindungszustand abhängig, was nach [34] für alle zweiwertigen Übergangsmetallkationen der 1. Reihe zutrifft.

4.7. Diskussion der Verbindungen der Zusammensetzung $A_3BM_2O_9$

Verbindungen des Typs $A_3BM_2O_9$ kristallisieren mit geordneter Verteilung von B und M entweder in der hexagonalen $BaTiO_3$-Struktur (M = Ru, Ir, Sb; s. unter 4.2. , 4.3. , 4.5.) und besitzen mit Ausnahme von $Ba_2CuSb_2O_9$ (s. 4.5. , 4.6.4.), das in der Ordnungsvariante 2 (R.G. $P6_3mc$ - C_{6h}^4) vorliegt, über BO_6-Einzeloktaeder verbrückte M_2O_9-Gruppen (Ordnungsvariante 1; R.G. $P6_3/mmc$ - D_{6h}^4), oder mit M = Nb, Ta in einer 3L-Struktur mit ausschließlich eckenverknüpften Oktaedern (s. unter 4.6.). In den Perowskiten $Ba_3BTi_2O_9$ (B = Ru, Ir; s. unter 4.4.) liegen über TiO_6-Gruppen verbrückte $BTiO_9$-Doppeloktaeder vor.

Danach treten flächenverknüpfte M_2O_9-Einheiten insbesondere bei den d^n- und d^{10}-konfigurierten M-Kationen (M = Sb, Ru, Ir) auf, während für solche mit leerer d-Bahn (M = Ti, Nb, Ta) eine Verknüpfung der MO_6-Oktaeder über gemeinsame Ecken brvorzugt erscheint. Nach [80,98] könnte eine Erklärung darin gesehen werden, daß für d^o-Kationen durch die Ausbildung von π-Bindungen zu den Anionen lineare M-O-M-Anordnungen günstiger sind. Dieses Argument trifft auf die Niob- und Tantal-Verbindungen mit 3 L-Struktur sowie die Perowskite des Typs $Ba_3BTi_2O_9$ (B = Ru, Ir) zu. Doch sind mit $Ba_3SrM_2O_9$ (M = Nb, Ta) [99] und $BaTiO_3$ [100] durchaus auch Verbindungen vom hexagonalen Typ und d^o-Kationen bekannt, in denen flächenverknüpfte MO_6-Oktaeder auftreten. Bei den Perowskiten mit M = Ru, Ir scheiden als Erklärung für das Vorliegen von M_2O_9-Einheiten auch die zunächst in Betracht zu ziehenden M-M-Bindungen innerhalb dieser Gruppen aus (s.unter 4.3.3.).

Danach müssen neben den unter [80,98] genannten Faktoren bei der Wahl des Strukturtyps eine Reihe weiterer Einflüsse wie z.B. die Größe der B- und M-Ionen [1] sowie die Möglichkeiten zur Elektronendelokalisation eine Rolle spielen.

---

[1] siehe Seite 193

Eine Betrachtung der Gitterkonstanten bzw. Zellvolumina in Abhängigkeit vom B-Kationenradius findet sich jeweils bei der Besprechung der einzelnen Verbindungsgruppen. Eine Beziehung zwischen den c-Achsen bzw. Zellvolumina und r_M bzw. r_M^3 ist jeweils nicht zu erkennen, da diese in den Perowskiten mit hexagonaler $BaTiO_3$-Struktur in erster Linie von der Aufweitung der M-M-Abstände innerhalb der M_2O_9-Einheiten beeinflußt werden und Radieneffekte (r_M) weniger beteiligt sind. Vielmehr scheint in erster Linie die Natur des M-Kations eine Rolle zu spielen: Sb-Sb in $Ba_3MgSb_2^VO_9$: $\sim 2{,}87_1$ Å (s. unter 4.5.1.); Ru-Ru in $Ba_3MgRu_2^VO_9$: $\sim 2{,}66_9$ Å (s. unter 4.2.2.) bzw. in $Ba_3SmRu_2^{IV/V}O_9$: $\sim 2{,}58_3$ Å [77]; Ir-Ir in $Ba_3SmIr_2^{IV/V}O_9$: $\sim 2{,}72_1$ Å [64].

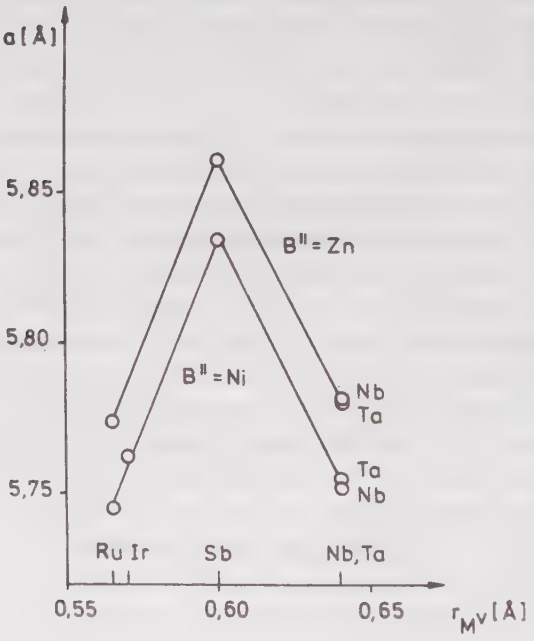
In den Verbindungen $A_3B^{II}M_2O_9$ (M = Nb, Ta; kubische und hexagonale Modifikationen) besitzen die Gitterkonstanten die vom Gang der B-Ionenradien [57] abweichende Abfolge Ni < Co < Zn < Mn (s. unter 4.6.1.); im Falle der Sb-Perowskite weist allein die a-Achse diesen Effekt auf (s. unter 4.5.1.) während sich die c-Parameter entsprechend den in der Literatur [57] enthaltenen Ionenradien verhalten. Die Gitterkonstante a steht zu r_MV in einer charakteristischen Beziehung: Bei gleichem B-Ion steigt a in den Perowskiten mit der hexagonalen $BaTiO_3$-Struktur (M = Ir, Ru, Sb) in Abhängigkeit von r_M linear an und besitzt in den 3 L-Verbindungen im Vergleich zu den extrapolierten zu kleine Werte (s. Abb. 59; für B = Ni, Zn). In letzteren findet die Oktaederverknüpfung entlang der Raumdiagonalen über Ecken statt (s. Abb. 19).

---

1) Der für AMX_3-Perowskite die Radieneffekte berücksichtigende GOLDSCHMIDT-Toleranzfaktor $\left(t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_A + r_X)}\right)$ kann zu einer Betrachtung nicht herangezogen werden, da in den hier besprochenen Sauerstoffverbindungen neben den geometrischen auch kovalente Einflüsse von Bedeutung sind. Außerdem entstehen durch die Kationenordnung von B und M ausgezeichnete Positionen, während in t alle Oktaeder als gleich anzusetzen sind.

Wie eingangs erwähnt, wird dadurch der π-Anteil in den M-O-Bindungen gegenüber dem in M_2O_9-Gruppen mit gewinkelter Anordnung erhöht, was in den 3 L-Stapelvarianten kürzere Abstände und damit auch kleinere a-Parameter zur Folge haben sollte.

Abbildung 59 : Gitterkonstante a von Verbindungen des Typs $Ba_3BM_2O_9$ (M = Ru, Ir, Sb, Nb, Ta) in Abhängigkeit von $r_M{}^V$



5. Untersuchungen an 1:1 geordneten Perowskiten des Typs A_2BOsO_6

5.1. Vorbemerkung

Sauerstoffperowskite sind in der Literatur mit vier-, fünf-, sechs- und siebenwertigem Osmium beschrieben [101-104]. Für die vorliegende Arbeit waren zum einen schwingungsspektroskopische Untersuchungen bereits bekannter Verbindungen von Interesse, daneben wurden Versuche zur Darstellung neuer Perowskite durchgeführt. Dabei ergaben sich bedingt durch die leichte Flüchtigkeit von OsO_4 (Siedepunkt 130°C [105]) teilweise präparative Schwierigkeiten. Auftretende Gewichtsverluste, die hierauf zurückzuführen waren, mußten durch Os-Zugabe während der Reaktion ausgeglichen werden. Deren Anzahl ist bei den Bedingungen zur Darstellung homogener Präparate stets angegeben. Die einmal gebildeten Os-Perowskite sind jedoch außerordentlich stabil (s. hierzu unter 5.4.).

Das Kapitel 5.2. der vorliegenden Arbeit beschäftigt sich mit dem Mischkristallsystem $Ba_2Mg_{1-x}Ca_xOsO_6$ in dem allein sechswertiges, der Abschnitt 5.3. mit der Reihe $Ba_{2-x}La_xLiOsO_6$, in der für x = 2 fünf- und x = 0 siebenwertiges Osmium vorliegt. Über Untersuchungen an Verbindungen des Typs $Ba_2B^{III}Os^{V}O_6$ (B^{III} = Seltenes Erd, Y) sowie an $Ba_2B^{II}Os^{VI}O_6$ (B^{II} = Co, Ni) wurde bereits in zwei Publikationen berichtet [29,83]; unter 5.4. finden sich die Ergebnisse von Darstellungsversuchen weiterer Verbindungen.

5.2. Die Mischkristallreihe $Ba_2Mg_{1-x}Ca_xOsO_6$

Die Perowskite Ba_2MgOsO_6 und Ba_2CaOsO_6 sind bereits in der Literatur beschrieben [102]. Da nach orientierenden Versuchen die Existenz einer lückenlosen Mischkristallreihe zwischen diesen beiden Verbindungen fraglich erschien, war eine Untersuchung des Systems von Interesse.

5.2.1. Darstellung, Struktur und Analyse

Zur Darstellung von Präparaten mit x = 0,0 ; 0,1 ; 0,25 ; 0,4; 0,5 ; 0,6 ; 0,75 ; 0,9 ; 1,0 wurde das in einer Achatreibschale innig verriebene stöchiometrische Gemisch aus $BaCO_3$, $Mg(OH)_2$, $CaCO_3$ sowie Os-Pulver an der Luft bei 1290°C (Glühzeiten s. Tab. 49) in mehreren Heizperioden geglüht, dazwischen erneut fein verrieben und der Fortgang der Reaktion röntgenographisch verfolgt. Die Verbindungen mit x = 0 ; 0,75 ; 0,9 sowie 1,0 erwiesen sich als röntgenographisch einheitlich und fielen jeweils als schwarze, leicht gesinterte Pulver an. Dagegen waren für x = 0,1 ; 0,25 ; 0,4 ; 0,5 und 0,6 auch bei Variation der Darstellungsbedingungen (s. Tab. 49) keine einheitlichen Produkte erhältlich. Die Röntgendiagramme ließen in diesen Fällen neben einer pseudokubischen Perowskitphase (Gitterkonstanten s. Tab. 49) jeweils noch einen Reflex bei $2\theta \sim 43^\circ$ erkennen, der nicht indiziert werden konnte. Dieser war für x = 0,4 mittelstark, seine Intensität nahm sowohl in Richtung größerer als auch kleinerer x-Werte ab. Die Zählrohraufnahmen der homogenen Präparate zeigen das Linienmuster 1:1 geordneter Perowskite (R.G. Fm3m) und mit x = 0,0 ; 0,9 und 1,0 bereits bei kleinen Winkelmarken eine $\alpha_1\alpha_2$-Aufspaltung; letztere ist für x = 0,75 nicht beobachtbar.

Die Gitterkonstanten sind in Tab. 49 enthalten und stehen im Falle von Ba_2BOsO_6 (B = Mg, Ca) mit den Literaturdaten in guter Übereinstimmung (s. Tab. 49); die Abhängigkeit der Zellparameter von x geht aus Abb. 60 hervor: Dabei wird in Abweichung von der zwischen den Gitterkonstanten der reinen Mg- und Ca-Verbindung interpolierten Vegard'schen Geraden, die für ideale Mischkristalle zu erwarten wäre, bei Einbeziehung der Parameter der inhomogenen Präparate in zwei Bereichen eine lineare Abhängigkeit mit verschiedener Steigung erhalten:

1) Für x = 0,0 bis 0,25 sind die Gitterkonstanten ausgehend von Ba_2MgOsO_6 in den inhomogenen Präparaten (x = 0,1 und 0,25) im Vergleich zu den interpolierten Werten zu groß.

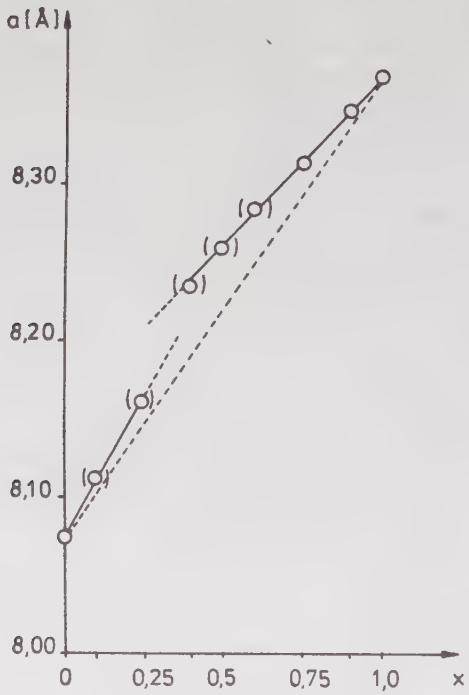
Tabelle 49 : Glühzeiten [Std.] und -temperaturen [°C] sowie Gitterkonstanten [Å], Dichtewerte [g/cm³] und Analysendaten im System $Ba_2Mg_{1-x}Ca_xOsO_6$

x	1290°C	a [Å]	Dichte		Os %		Literaturdaten
			ber.	gef.	ber.	gef.	
0	1x38	$8,07_5$	$7,38_2$	$7,2_4$	32,50	32,1	a = 8,08 [102]
0,75	3x30	$8,31_2$	$6,90_5$	$6,7_8$	31,86	31,8	-
0,9	1x28	$8,34_5$	$6,85_0$	-	31,73	-	-
1,0	1x20	$8,36_7$	$6,81_4$	$6,7_3$	31,65	31,7	a = $8,36_2$ [102]
Inhomogene Präparate							
0,1	8x25	$8,11_1$	1)				
0,25	9x24	$8,16_0$	1)2)				
0,4	9x24	$8,23_3$	1)				
0,5	6x26	$8,25_8$	1)2)				
0,6	4x27	$8,28_3$					

1) Anschließendes halbstündiges Erhitzen auf 1380°C ergab keine Veränderung; das Präparat blieb auch beim langsamen Abkühlen auf 500°C (100°C pro 12 Std.) inhomogen.

2) Weitere Versuche zur Darstellung bei 1380°C (20 Std.) und bei 1000° bis 1380°C mit Temperaturerhöhung von 50°C pro Stunde blieben erfolglos.

Abbildung 60 : Gitterkonstanten in der Reihe $Ba_2Mg_{1-x}Ca_xOsO_6$; eingeklammerte Werte: Inhomogene Präparate



2) Die homogenen Perowskite auf der Ca-reichen Seite der Mischkristallreihe (x = 0,75 ; 0,9 ; 1,0) sowie diejenigen der in den Ansätzen mit x = 0,4 ; 0,5 und 0,6 gefundenen Perowskitphase weisen ebenfalls zu hohe Zelldimensionen auf.

Für die Verbindungen mit x = 0,0 ; 0,75 und 1,0 wurden die Pyknometerdichten und der Osmiumgehalt,im Falle von Ba_2MgOsO_6 auch das Barium bestimmt (Ba [%] = 46,94 (ber.); 46,6 (gef.)). Die Ergebnisse stehen mit den berechneten Werten in guter Übereinstimmung (s. Tab. 49).

5.2.2. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Die IR- und FIR-Spektren der einheitlichen Perowskite (x = 0,0 ; 0,75 ; 0,9 ; 1,0) wurden im Bereich von 4000 bis 250 cm^{-1} bzw. 650 bis 100 cm^{-1} aufgenommen (für Ba_2CaOsO_6 davon abweichend bis 50 cm^{-1}). Ramanspektren waren von den schwarzen Verbindungen nicht erhältlich. Die Bandenlagen sind in Tab. 50 verzeichnet, Abb. 61 zeigt als Beispiel ausschnittsweise (900 - 100 cm^{-1}) die Spektren mit x = 0,0 ; 0,75 sowie 1,0.

Die Faktorgruppenanalyse (k = 0) für die nach den röntgenographischen Untersuchungen kubisch kristallisierenden Verbindungen (R.G. Fm3m - O_h^5) findet sich unter 2.2.1.. Zur Deutung der IR-Spektren kann eine Separierung der inneren Oktaederschwingungen von den Translationen der niedrig geladenen A- und B-Kationen erfolgen, diese wird bei Kenntnis der Lage von letzteren möglich: Die T_2(Mg) ist bei ca. 300 cm^{-1} [8], die T_2(Ca) bei ca. 270 cm^{-1} [8] und die T_3(Ba) bei 100 - 150 cm^{-1} [8] zu erwarten. In Tab. 50 wurden die Banden entsprechend bezeichnet. Für x = 0,75 und 0,9 treten T_2(Ca) und T_2(Mg) wegen ihrer ähnlichen Frequenz nicht deutlich voneinander getrennt auf. Daneben erscheint im energiearmen Bereich der Spektren der Ca-haltigen Verbindungen bei ~ 180 cm^{-1} eine weitere Absorption, die aufgrund ihrer Lage als T_2(Ba) zugeordnet werden kann [106]. Danach sollte sich dort neben Ca^{2+} auch Ba^{2+} auf den Oktaederpositionen befinden. Die T_3(Ca), die bei einem teilweisen Platztausch zwischen den A- und B-Kationen bei etwa gleicher Energie auftreten sollte [106,107], läßt sich nicht getrennt beobachten.

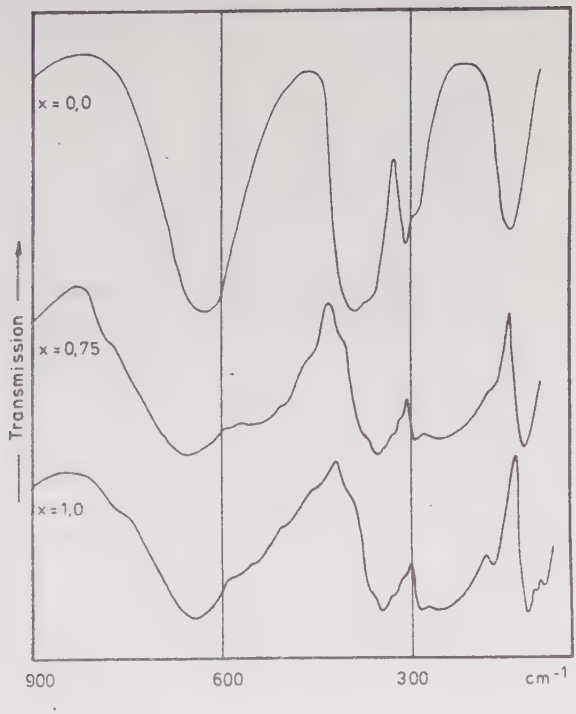
Das Gebiet der inneren Schwingungen weist nicht die für ideale 1:1 geordnete kubische Perowskite zu erwartenden Singuletts im Bereich der Valenz (ν_{ass}) und Deformationsmoden (δ_{ass}) auf. Vielmehr erscheint dort jeweils eine stark strukturierte Bandengruppe (x = 0,75 ; 0,9 ; 1,0) bzw. im Falle von Ba_2MgOsO_6 neben einer breiten Absorption in der Valenzschwingungsregion eine zweifache Aufspaltung im Gebiet der δ_{ass}. Entsprechend der unter 2.2.2. enthaltenen Einteilung der

Tabelle 50 : Bandenlagen [cm^{-1}] und -zuordnungen von $Ba_2Mg_{1-x}Ca_xOsO_6$

x =	0,0	0,75	0,9	1,0	
	-	770sh	770sh	765sh	
	630vst	655st	650vst	645vst	
	-	590b	570sh	585sh	ν_{ass}
	-	550b	-	560sh	
	-	510sh	500sh	500sh	
	-	455sh	455sh	450sh	
	-	410sh	400sh	410sh	
	390vst	370sh	370sh	370sh	
	375sh	360st	350vst	350vst	δ_{ass}
	-	345sh	330sh	335sh	
	-	330sh	-	-	
	-	320sh	-	315sh	
	310vst	295st	290sh	290st	$T_2(Ca)/T_2(Mg)$
	290sh	260b	275st	260b	
	-	180sh	175sh	175st	$T_2(Ba)/T_3(Ca)$
	145st	125vst	125st	120vst	
				105sh	$T_3(Ba)$
				95st	

Perowskite nach ihrer Oktaedersymmetrie sollte Ba_2MgOsO_6 zur Gruppe 2) (MO_6-Oktaeder erniedrigter Punktsymmetrie) gehören, die im Spektrum beobachteten Frequenzen lassen sich den ν_3-(ν_{ass}) bzw. ν_4-(δ_{ass}) Schwingungen der OsO_6-Gruppe zuordnen. Dagegen ist für die Banden in den Verbindungen mit x = 0,75 ; 0,9 und 1,0 über die in Tab. 50 vorgenommene Einteilung in ν_{ass}- sowie δ_{ass}-Moden hinaus keine Aussage möglich, da aufgrund des partiellen Platztauschs $Ca^{2+} \longleftrightarrow Ba^{2+}$ (s.o.) verschiedene Sorten an MO_6-Oktaedern zugegen sind (diese Perowskite fallen in die Gruppe 3; vgl. unter 2.2.2.).

Abbildung 61 : IR- und FIR-Spektren aus der Reihe $Ba_2Mg_{1-x}Ca_xOsO_6$



Damit wäre eine Unterscheidung zwischen Frequenzen, die verschiedenen MO_6-Gruppen zugehören und solchen, die durch Durchbrechung des Alternativverbotes resultieren spekulativ und eine weitergehende Zuordnung nicht sinnvoll.

5.2.3. Diskussion

Im System $Ba_2Mg_{1-x}Ca_xOsO_6$ tritt keine vollständige Mischbarkeit auf; die Mischungslücke erstreckt sich zwischen $0,0<x<0,75$. Die Zellparameter der homogenen Verbindungen mit $x = 0,75$ und 0,9 weisen Abweichungen von der für ideale MK zu erwartenden Vegard'schen Geraden auf.

Der Grund hierfür könnte in dem mittels schwingungsspektroskopischen Untersuchungen beobachteten Platztausch zwischen Ba^{2+} und Ca^{2+} gesehen werden, der für die Perowskite mit $x = 0,75$; 0,9 und 1,0 auftritt : $(Ba_{2-y}Ca_y)_{XII}$ $(Ba_yCa_{x-y}Mg_{1-x})_{VI}OsO_6$ (y ≙ Ausmaß des Platzaustauschs).
Für ein solches Verhalten gibt es weitere Beispiele: In Ba_2CaTeO_6 kann aufgrund der in den Schwingungsspektren auftretenden Translationen auf das Vorliegen von Ba^{2+} in den Oktaederzentren geschlossen werden [106], für Ba_2CaUO_6 legen die Reflexionsspektren [108] einen Platztausch ($Ba^{2+} \longleftrightarrow Ca^{2+}$) nahe. Im Falle von Ba_2MgOsO_6 ist dagegen ein Wechsel des Ba^{2+} auf die oktaedrisch koordinierten B-Positionen nicht zu beobachten; vermutlich sind die Radiendifferenzen zwischen Ba^{2+} und Mg^{2+} zu groß.

Die experimentell gefundene positive Abweichung der Zellparameter für $x = 0,75$ und 0,9 von der zwischen Ba_2MgOsO_6 und Ba_2CaOsO_6 interpolierten Geraden (s. Abb. 60) ließe sich danach mit dem teilweisen Einbau von Ba^{2+} in die Oktaederpositionen erklären, was eine Volumendilatation zur Folge haben sollte, da sich der Ersatz von Ba^{2+} durch kleinere Jonen in den dicht gepackten AO_3-Schichten erfahrungsgemäß bei geringerer Konzentration nur wenig bemerkbar macht [94].
Wird dieser Argumentation weiter gefolgt, so könnte das Auftreten der Mischungslücke damit gedeutet werden, daß ein Platztausch zwischen den Jonen auf den A- und B-Positionen nur dann stattfindet, wenn genügend Ca^{2+} hierfür zur Verfügung steht; das kleinere Mg^{2+} wechselt - wie der reine Mg-Perowskit zeigt - demgegenüber nicht auf die zwölffach

koordinierten Gitterplätze. Daneben bewirkt der Einbau von Mg^{2+} eine Volumenkontraktion; erst bei höheren Ca^{2+}-Gehalten wird das Gitter genügend weiträumig, um den Platztausch $Ba^{2+} \longleftrightarrow Ca^{2+}$ zu ermöglichen.

5.3. Die Mischkristallreihe $Ba_{2-x}La_xLiOsO_6$

5.3.1. Darstellung, Struktur und Analyse

Zur Darstellung der Verbindungen mit x = 0,0 ; 0,25 ; 0,5 ; 0,75 ; 1,0 ; 1,25 ; 1,5 ; 1,75 ; 2,0 wurde das in einer Achatreibschale innig verriebene stöchiometrische Gemisch aus $BaCO_3$ und/oder La_2O_3, Li_2CO_3 sowie Osmiumpulver an der Luft in Korundtiegeln während mehrerer Heizperioden geglüht; dazwischen erneut fein verrieben und der Gang der Reaktion röntgenographisch verfolgt. Hierbei benötigte die reine Barium- und die reine Lanthanverbindung die kürzesten Reaktionszeiten und die niedrigsten Glühtemperaturen (vgl. Tab. 51). Zur Reindarstellung der Mischkristalle mußten dagegen stets längere Glühzeiten bei höheren Temperaturen angewendet werden (s. Tab. 51); im Falle von $0,25 \leq x \leq 1,25$ war eine abschließende Glühphase von einer bzw. zwei Stunden bei 900°C erforderlich (s. Tab. 51). Um die im Verlauf der Umsetzung auftretenden Os- bzw. Li-Verluste auszugleichen erhielten die Verbindungen während der Darstellung weitere Os- ($0,0 \leq x \leq 1,75$) bzw. Li_2CO_3-Zugaben ($0,25 \leq x \leq 1,75$) in Portionen von jeweils fünf Prozent der Einwaage (s. Tab. 51) Die nach den in Tab. 51 angeführten Bedingungen erhaltenen Präparate erwiesen sich als röntgenographisch einheitlich, sie fielen jeweils als schwarze, leicht gesinterte Pulver an. Die Ergebnisse der analytischen Bestimmung des Osmiums und dessen mittleren Oxydationsgrades sowie des

Tabelle 51 : Glühzeiten [Std.] und -temperaturen [°C] sowie Gitterkonstanten [Å], Zellvolumina [Å^3], Dichten [g/cm^3] und Analysendaten im System $Ba_{2-x}La_xLiOsO_6$

x	820°	900°	1000°	1100°	Gitterkonstanten a	b	c	V	Dichte ber.	Dichte gef.	Os [%] ber.	Os [%] gef.	Oxydationsgrad ber.	Oxydationsgrad gef.
$0,00^{(0/2)}$ [1]	1x0,2	2x0,3			$8,10_4$ [2]			532,23	$7,08_6$	$6,9_1$	33,50	33,2	7,00	$6,9_7$
$0,25^{(3/3)}$		7x1	17x1	2x0,25 [3a]	$8,07_4$			526,32	$7,17_0$	$7,0_2$	33,48	-	6,75	-
$0,50^{(2/2)}$		2x1	19x1	4x0,25 [3b]	$8,04_1$			519,91	$7,26_4$	$7,0_9$	33,45	33,1	6,50	$6,4_7$
$0,75^{(3/3)}$		7x1	14x1	4x0,25 [3a]	$8,01_4$			514,69	$7,34_3$	$7,1_7$	33,43	-	6,25	-
$1,00^{(5/5)}$		7x1	19x1	4x0,25 [3b]	$7,98_3$			508,74	$7,43_3$	$7,3_1$	33,40	33,2	6,00	$6,0_2$
$1,25^{(5/5)}$		4x1	4x1 [3a]		$5,65_3$	$5,61_3$	$7,95_0$	504,51(2V)	$7,50_1$	$7,3_9$	33,38	-	5,75	-
$1,50^{(2/2)}$		2x1	2x1		$5,63_7$	$5,60_6$	$7,93_1$	501,26(2V)	$7,55_5$	$7,4_5$	33,35	33,0	5,50	$5,4_8$
$1,75^{(4/4)}$		4x1	5x1		$5,61_3$	$5,59_6$	$7,91_8$	497,41(2V)	$7,61_9$	$7,4_9$	33,33	-	5,25	-
$2,00^{(0/0)}$		2x1			$5,65_6$	$5,56_6$	$7,86_6$	495,26(2V)	$7,65_7$	$7,5_0$	33,31	32,9	5,00	$5,0_2$

---

1) (n/m): Anzahl der jeweils ca. 5 % Lithium-(n) bzw. Osmium (m)-Zugaben während der Darstellung

2) Literaturwert: a = $8,10_0$ Å [102]

3a,b) Abschließendes einstündiges (3a) bzw. zweistündiges (3b) Erhitzen auf 900°C ergab das homogene Präparat

Bariums in Ba_2LiOsO_6 (Ba [%] = 48,37 (ber.); 48,1 (gef.)) stehen ebenso wie die Pyknometerdichten in guter Übereinstimmung mit den berechneten Werten (s. Tab. 51).

Die Zählrohraufnahmen zeigen für die Verbindungen mit $0,0 \leq x \leq 1,0$ das Linienmuster kubischer 1:1 geordneter Perowskite [1]; die Mischkristalle mit $1,25 \leq x \leq 1,75$ kristallisieren rhombisch (Gitterkonstanten s. Tab. 51), wobei ausschließlich hkl-Tripel der Form ggg, uug, guu sowie ugu auftreten, die bei der Transformation der hkl eines flächenzentrierten in die eines innenzentrierten Gitters erzeugt werden.

Im ebenfalls rhombischen La_2LiOsO_6 ($x = 2,0$) treten abweichend hiervon daneben neue Reflexe auf, die mit ggu, gug, ugg sowie uuu zu indizieren sind und den Verlust der Flächenzentrierung in der gedachten kubischen bzw. den der Innenzentrierung in der rhombischen Zelle anzeigen. Ein Vergleich des Quotienten a/b in den rhombischen Mischkristallen ergibt zunächst eine monotone Abnahme: 1,0071 ($x = 1,25$); 1,0055 ($x = 1,5$); 1,0030 ($x = 1,75$); demgegenüber besitzt La_2LiOsO_6 einen deutlich größeren Wert (1,0162).
Abbildung 62 zeigt den Gang der Gitterkonstanten in Abhängigkeit von x. Dabei wird ausgehend von den rhombischen Strukturen der Anschluß zu den kubischen Zellachsen über $c_{rhomb.} \simeq a_{kub.}$; $a_{rhomb.} \approx b_{rhomb.} \simeq a_{kub.}\sqrt{2}$ hergestellt. Aus der Graphik geht eine Unterteilung in drei Bereiche hervor:

1) Die Parameter der kubischen Perowskite ($x = 0,0$–$1,0$) liegen auf einer Geraden und fallen mit zunehmendem x.

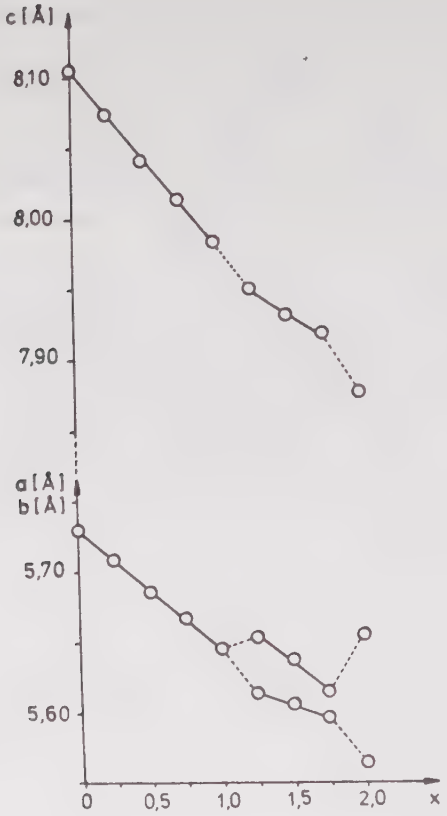
2) Eine lineare Beziehung zwischen den Zellkonstanten a, b und c ist auch im Falle der rhombischen Mischkristalle ($x = 1,25$–$1,75$) zu beobachten. Dabei werden die Achsen mit steigendem La-Gehalt ebenfalls kleiner.

3) Die reine Lanthanverbindung La_2LiOsO_6 nimmt eine Sonderstellung ein: Die a, b und c-Parameter folgen nicht dem Gang der anderen rhombischen Verbindungen (vgl. dazu auch die Abweichung im a/b-Verhältnis und in der Indizierung (s.o.)).

---

1) der an Ba_2LiOsO_6 gefundene Zellparameter steht mit dem in der Literatur angegebenen Wert in befriedigender Übereinstimmung (s.Tab. 51)

Abbildung 62 : Gitterkonstanten der Reihe $Ba_{2-x}La_xLiOsO_6$ in Abhängigkeit von x

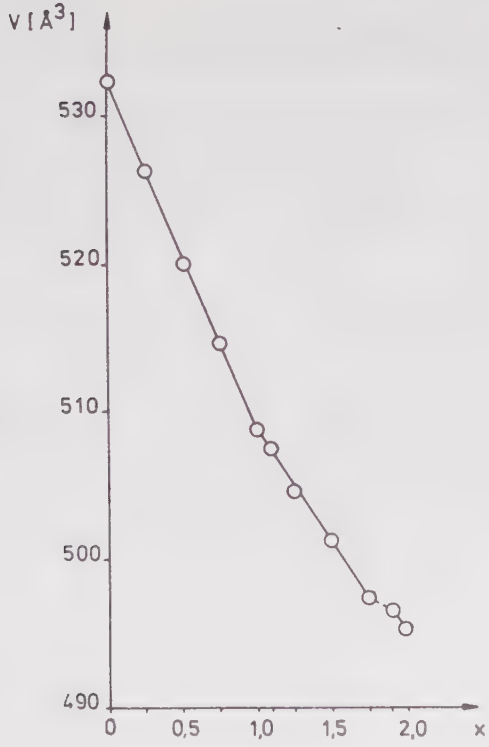


Zur Untersuchung der Bereiche 0,0< x< 1,25 und 1,75 < x < 2,0 , in denen nach Abb. 62 unsystematische Änderungen der Zellparameter auftreten sollten, wurden Mischkristalle mit x = 1,1 sowie 1,9 dargestellt. Die Röntgendiagramme zeigen jeweils eine schwache rhombische Deformation an, sowie für x = 1,9 Auslöschungsbedingungen, wie sie auch bei La_2LiOsO_6 zug gen waren (s.o.). Die Gitterkonstanten lauten: a = $5,65_0$ Å, b = $5,63_5$ Å, c = $7,97_0$ Å; 2V = 507,49 $Å^3$ (x = 1,1) bzw.

$a = 5{,}61_5$ Å, $b = 5{,}59_5$ Å, $c = 7{,}90_5$ Å; $2V = 496{,}69$ Å^3 ($x = 1{,}9$).

Abb. 63 zeigt die Abhängigkeit der Zellvolumina von x: Für $0{,}0 \leq x \leq 1{,}0$ sowie $1{,}0 \leq x \leq 1{,}75$ bestehen jeweils lineare Beziehungen; der Wert mit $x = 1{,}1$ entspricht demnach dem zwischen $x = 1{,}0$ und 1,25 interpolierten Betrag, während sich der von 1,9 eher an den von La_2LiOsO_6 anschließt.

Abbildung 63 : Zellvolumina der Reihe $Ba_{2-x}La_xLiOsO_6$ in Abhängigkeit von x



Demnach wird ideales Mischungsverhalten zwischen Ba_2LiOsO_6 und $BaLaLiOsO_6$ (x = 1) beobachtet: Die Zellparameter (s. Abb. 62) und -volumina (s. Abb. 63) mit $0,0 \leq x \leq 1,0$ befinden sich auf der interpolierten Geraden. Demgegenüber weist das System zwischen $BaLaLiOsO_6$ und La_2LiOsO_6 Abweichungen von einer linearen Beziehung auf: Im Falle von La_2LiOsO_6 sowie dem diesem gemäß den Auslöschungsbedingungen stukturell verwandten $Ba_{0,1}La_{1,9}LiOsO_6$ werden Volumenwerte gefunden, die nicht auf der extrapolierten Geraden für x = 1,0 - 1,75 liegen.

5.3.2. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

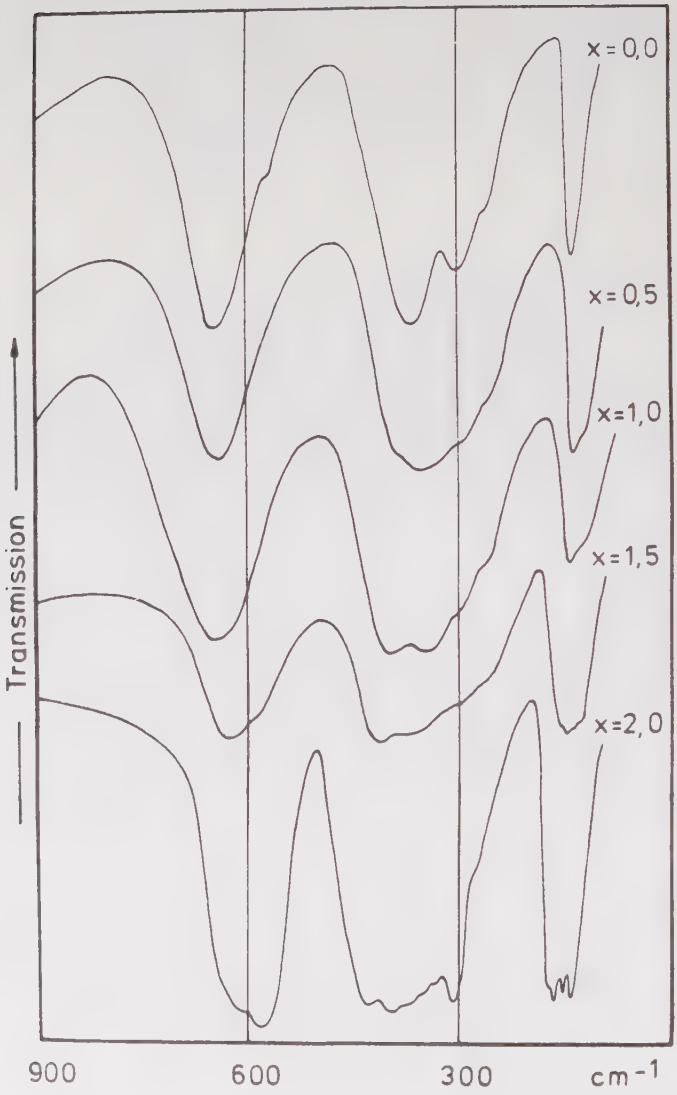
Die IR- und FIR-Spektren wurden im Bereich von 4000 bis 250 cm^{-1} bzw. 650 bis 100 cm^{-1} aufgenommen, Ramanspektren waren von den schwarzen Verbindungen nicht erhältlich. Die Bandenlagen sind in Tab. 52 verzeichnet, Abb. 64 zeigt als Beispiel ausschnittsweise (900 - 100 cm^{-1}) die Spektren mit x = 0,0 ; 0,5; 1,0; 1,5 und 2,0.
Für kubische Perowskite (R.G. Fm3m) ist eine Faktorgruppenanaylse mit k = 0 unter 2.2.1. durchgeführt. Eine Separation der Translationen der A-Atome von den inneren Oktaederschwingungen läßt sich aufgrund ihrer näherungsweisen Lagekonstanz vornehmen: Die T_3(Ba) erscheint bei ~ 100 - 150 cm^{-1} [8]. In den Mischkristallen treten die Translationen T_3(Ba) und T_3(La) nicht getrennt auf, daher wird, wie auch unter [109] im Frequenzbereich von ~ 100 - 170 cm^{-1}, auf eine nähere Zuordnung verzichtet.

Die T_2(Li) ist nach [110] bei ~ 260 cm^{-1} zu erwarten, doch befindet sie sich im gleichen Gebiet wie die inneren Oktaederdeformationen, so daß wie z.B. unter [111] mit dem Auftreten von Überlagerungen oder Kopplungen gerechnet werden muß (vgl. Tab. 52 und Abb. 64).

Tabelle 52 : Bandenlagen [cm^{-1}] und -zuordnung im System $Ba_{2-x}La_xLiOsO_6$

x	←(ν_{ass})→	←(δ_{ass})→	←T_2(Li)→	←T_3(La)/T_3(Ba)→
0,0	650vst 570sh	370vst	300vst 265sh	140vst
0,25	650vst	380sh 355vst	310sh 270sh 235sh	140vst
0,5	650vst	390sh 360vst	310sh 265sh	140vst 130sh
0,75	650vst	380sh 340vst	310sh 270sh	140vst
1,0	645vst	395st 350vst	310sh 265sh	145vst/135sh
1,25	640vst	400b 340b	300b 270sh	140sh /130vst
1,5	630vst 590sh	420b 360b	310sh 270sh	155sh 150vst 140sh 135sh
1,75	625vst 580sh	410b 335st	300st 255sh	160vst 140vst
2,0	605sh 580vst	435vst 400vst 380sh 350sh 340sh	310st 270sh	175sh 170vst 160st 145vst

Abbildung 64 : IR- und FIR-Spektren aus der Reihe $Ba_{2-x}La_xLiOsO_6$



Anstelle der nach der Faktorgruppenanalyse zu erwartenden Singuletts im Valenz- (ν_{ass}) und Deformationsschwingungsbereich (δ_{ass}) der IR-Spektren werden für x = 0,25 - 1,25 eine und für x = 0,0 ; 1,5 - 2,0 zwei Absorptionen für ν_{ass} sowie stets strukturierte Bandenzüge für δ_{ass} beobachtet (s. Tab. 52 und Abb. 64).

Nach der unter 2.2.2. getroffenen Einteilung ist eine Zugehörigkeit zur Gruppe 1) auszuschließen; eine Entscheidung zwischen den Gruppen 2) und 3) kann wegen der schlechten Auflösung im Deformations-/T_2(Li)-Gebiet für x = 0,0 - 1,75 jedoch nicht getroffen werden. Demgegenüber weist La_2LiOsO_6 im Bereich der δ_{ass} mehr als drei Absorptionen auf; die Anzahl der Frequenzen läßt sich also nicht allein auf die Erniedrigung der Oktaedersymmetrie zurückführen. Daher sollte diese Verbindung zur Gruppe 3) zu zählen sein (s. unter 2.2.2.) und verschiedene MO_6-Oktaeder enthalten. Dasselbe Ergebnis wird auch aus den röntgenographisch beobachteten Auslöschungsbedingungen erhalten: Einem Verlust der Innenzentrierung entspricht das Vorliegen von zwei verschiedenen Punktlagen des M-Atoms in der Elementarzelle.

5.3.3. Diskussion

In der Reihe $Ba_{2-x}La_xLiOsO_6$ ändert sich mit x die Wertigkeit des Osmiums von +7 nach +5. Für drei Zusammensetzungen liegt eine einheitliche Oxydationsstufe vor:
$Ba_2LiOs^{+7}O_6$ (x = 0), $BaLaLiOs^{+6}O_6$ (x = 1) sowie $La_2LiOs^{+5}O_6$ (x = 2).
Nach den röntgenographischen Untersuchungen läßt sich eine Unterteilung in drei Bereiche vornehmen:

1) Für $0,0 \leq x \leq 1,0$ kristallisieren die Verbindungen kubisch, die Zellparameter und -volumina nehmen mit steigendem La-gehalt ab (s. Abb. 62 und 63).

2) Das kubische Gitter von $BaLaLiOsO_6$ (x = 1) erfährt bei weiterer Substitution des Ba^{2+} durch La^{3+} eine rhombische Deformation; dabei wird für die a-, b- und c-Achsen mit x = 1,25 - 1,75 jeweils eine lineare Abhängigkeit von x beobachtet(s. Abb. 62), während der Gang der Zellvolumina für x = 1,0 - 1,75 eine Gerade mit einer vom Bereich 1) verschiedenen Steigung darstellt (s. Abb. 63).

3) La_2LiOsO_6 und der Mischkristall mit x = 1,9 besitzen eine rhombische Struktur, in der die Innenzentrierung aufgehoben ist; die Zellparameter und -volumina dieser beiden Perowskite nehmen eine Sonderstellung ein.

Nach den Radien der das Gitter aufbauenden Jonen ist eine Aufteilung in zwei Gebiete zu erwarten: Ausgehend von der reinen Ba-Verbindung sollte durch die Substitution durch La^{3+} das Zellvolumen abnehmen ($r_{Ba}2+$ (K.Z. XII) = 1,61 Å; $r_{La}3+$ (K.Z. XII) = 1,36 Å [57]). Diesem Effekt läuft die Radienzunahme durch die Änderung der Oxydationsstufe des Osmiums mit x von +7 nach +5 entgegen ($r_{Os}7+$ = 0,525 Å; $r_{Os}6+$ = 0,545 Å; $r_{Os}5+$ = 0,575 Å [57]. Wie diese Werte zeigen, wächst $r_{Os}6+$ zu $r_{Os}5+$ um einen etwas größeren Betrag an als $r_{Os}7+$ zu $r_{Os}6+$ und bewirkt geringeren Abfall der Zellvolumina mit x (s. Abb. 63).

Durch die statistischen Besetzungsverhältnisse auf den A-Positionen der Mischkristalle sollten verschiedene Sorten an MO_6-Oktaedern zugegen sein. Aufgrund der vorliegenden schwingungsspektroskopischen Untersuchungen muß eine endgültige Entscheidung hierüber jedoch offengelassen werden.

5.4. Weitere Versuche

Wie unter 4.1. angeführt, besitzen Osmiumperowskite eine große Stabilität. Zur Prüfung wurde ein Teil der unter 5.2. , 5.3. sowie [29] beschriebenen Verbindungen auf die bei längerem Tempern (zwei bzw. sechs Tage bei jeweils 600°C und 900°C) auftretenden Gewichtsverluste hin untersucht. Dabei zeigten Ba_2BOsO_6 (B = Sm, Yb, Ca, Li) sowie $Ba_{0,5}La_{1,5}LiOsO_6$ Massenkonstanz. Dagegen erwies sich La_2LiOsO_6 zwar für den Temperaturbereich ~ 600°C als stabil, doch ergaben sich bei 900°C bereits nach zwei Glühtagen deutliche Massendefekte. Letztere könnten sowohl auf Li- als auch auf Os-Verluste zurückzuführen sein.

Bei der Synthese von Os-haltigen Perowskiten ist daher darauf zu achten, daß die gewünschte Phase möglichst rasch gebildet wird, da jeweils nur geringe Os-Verluste (über OsO_4) durch erneutes Zumischen von metallischem Os auszugleichen sind. Aufgrund der experimentellen Schwierigkeiten wurde während der Untersuchungen eine Reihe von Os-haltigen Präparaten dargestellt, die entweder eine Perowskitphase als Hauptprodukt enthielten, oder zwar röntgenographisch einheitlich anfielen, jedoch Abweichungen in ihren Analysendaten bzw. Dichten von den berechneten Werten aufweisen. Eine Zusammenstellung findet sich in Tab. 53.

Tabelle 52 : [illegible] Perowskite, Gitterkonstanten [Å], Dichtewerte (d[g/cm^3] sowie Analysendaten

Zusammensetzung	Symmetrie[1)]	Gitterkonstanten	Literaturdaten [102]	Bemerkungen
a_2NaOsO_6	K	a= 8,27$_5$	a= 8,28$_1$	d=6,84$_4$(ber.);6,5$_9$ (gef.) Im Röntgenspektrum und/oder IR-Spektrum waren stets die Reflexe bzw. Banden von $BaCO_3$ zu beobachten
a_2ZnOsO_6	K	a= 8,09$_8$	a= 8,09$_5$	schwach verunreinigt mit"Ba_3OsO_6"
a_2CdOsO_6	K	a= 8,31$_8$	a= 8,32$_5$	röntgenogr. einheitlich Ba[%]:40,80(ber.); 41,4(gef.) Os[%]:28,25(ber.); 29,7(gef.) d=7,77$_0$(ber.);7,5$_8$(gef.) Ein Präparat derselben Zusammensetzung besaß etwas bessere Analysendaten, im IR-Spektrum jedoch bei 500 cm^{-1} eine nicht zuzuordnende Bande
a_2SrOsO_6	T	a= 5,93$_4$ c= 8,67$_6$	a= 8,43 c= 8,72	röntgenogr. einheitlich Ba[%]:42,36(ber.); 43,1(gef.) Os[%]:29,33(ber.); 29,7(gef.) d=7,04$_9$(ber.);6,9$_5$(gef.)
$a_2Ba_{0,75}OsO_{5,75}$	T	a=12,20$_8$ c=16,62$_6$	a= 8,66 c= 8,34 (für"Ba_3OsO_6")	röntgenogr. einheitlich Ba[%]:57,3 (ber.); 56,9(gef.) Os[%]:28,8 (ber.); 28,6(gef.) d=7,07$_5$(ber.);6,9$_8$(gef.) Oxydationsgrad (Os): 6,00(ber.); 5,9$_7$(gef.) Intensitätsberechnungen ergaben trotz vieler Versuche stets R'-Werte ≥ 20 %
a_2FeOsO_6	K	a= 5,74$_1$ c=14,08$_5$	a= 4,99 c=14,1	schlecht aufgelöstes Röntgenspektrum mit schwachen Reflexen von Verunreinigung
a_2ScOsO_6	K	a= 8,15$_0$	a= 8,15$_2$	röntgenogr. einheitlich Os[%]:31,39(ber.); 29,2 (gef.) d = 7,43$_2$(ber.);6,8$_3$(gef.) Oxydationsgrad (Os):5,0 (ber.=gef.) Auch mehrmalige Darstellungsversuche führten nicht zum Erfolg; Intensitätsberechnungen ergaben für eine 1:1 Ordnung zwischen Sc und Os mit idealen Lageparametern in der R.G. Fm3m einen R'-Wert von 3,5 %.
a_2InOsO_6	K	a= 8,2$_6$	a= 8,22$_4$	enthält stets In_2O_3 sowie "Ba_3OsO_6"
				bei hohen Temperaturen ist ein Röntgendiagramm erhältlich, das neben Verunreinigungen eine Phase mit hexagonaler $BaTiO_3$-Struktur zeigt:a~5,8$_4$ Å;c~14,6 Å

Fortsetzung Tabelle 51 :

Zusammensetzung	Symmetrie[1)]	Gitterkonstanten	Literaturdaten [102]	Bemerkungen	
Sr_2LiOsO_6	T	a= $5,53_3$ c= $7,91_2$	a= 7,86	röntgenogr. einheitlich d = $6,42_1$(ber.);6,33(gef.)	Os[%] 40,61(ber.); 39,5(gef.)
Sr_2NaOsO_6		a= $8,18_1$	a= 8,13	röntgenogr. einheitlich d = $5,87_6$(ber.);5,71(gef.)	Os[%] 39,26(ber.); 38,0(gef.) Das IR-Spektrum enthält Carbonat-Banden
Sr_2MgOsO_6	T	a= $5,56_2$ c= $7,92_1$	a= 7,86 c= 7,92	röntgenogr. einheitlich d = $6,58_3$(ber.);6,28(gef.)	Os[%] 39,16(ber.); 36,5 (gef.)
Sr_2YOsO_6	K	a= $8,20_2$	—	inhomogen; verunreinigt durch Y_2O_3	Os[%] 34,56(ber.); 31,2 (gef.) Oxydationsgrad 5,00(ber.) $5,0_3$(gef.)
Ba_2CeOsO_6		1) a_1= $4,38_1$ a_2= $8,47_1$	2) a_1= $4,38_4$ a_2= $8,41_3$	bei zwei Darstellungsversuchen (1) und (2) jeweils zweiphasig; Intensitätsverhältnis ~ 1:1; evt. ist eine Phase $BaCeO_3$ (a=$4,39_7$) [112]	

1) K = kubisch, T = tetragonal, H = hexagonal

6. Untersuchungen an Verbindungen des Typs $A^{III}_{2/3}\square_{4/3}Ta^{V}_{2}O_6$

Im System $A^{III}_2O_3$-Ta_2O_5 (A = Seltenes Erd) sind Verbindungen mit einem A:Ta-Verhältnis von 1:1 [113] sowie 2/3 : 2 bekannt [114,115]. Die $ATaO_4$-Typen besitzen monoklin verzerrte scheelitähnliche Strukturen; die Verbindungen mit A:Ta = 2/3:2, die als $A_{2/3}\square_{4/3}Ta_2O_6$ zu formulieren sind, kristallisieren in einem vom Perowskit abgeleiteten tetragonalen oder orthorhombischen Gitter, das von zwei in c-Richtung aufeinandergelegten AMO_3-Würfeln abgeleitet werden kann: Die A-Kationen und die Lücken (□) sind partiell geordnet: 2/3 A und 1/3 □ befinden sich statistisch verteilt in den Ecken der Elementarzelle, während die ebenfalls 12-fach koordinierten Positionen auf den Mitten der c-Achsen unbesetzt bleiben (s. Abb. 13 unter 2.2.4.5.). Da diese Perowskitvarianten geeignete Modellsubstanzen darstellen, das unter 2.2.4.5. abgeleitete System der Schwingungen einer $M_2OO_{10/2}$-Gruppe zu prüfen, wurden sie näher untersucht.

6.1. Darstellung und Struktur

Zur Darstellung der Verbindungen wurde das in einer Achatreibschale innig verriebene Gemisch aus stöchiometrischen Mengen an A_2O_3 (A = La, Sm, Eu, Gd) bzw. CeO_2 und Ta_2O_5 an der Luft in Korundtiegeln während mehreren Intervallen geglüht (s. Tab. 54), dazwischen erneut fein verrieben und der Fortgang der Reaktic röntgenographisch verfolgt. Lagen danach einheitliche Produkte vor, so erfolgte ein Abbruch der Umsetzungen, da zu langes Tempern stets zum Auftreten von Zersetzungsprodukten führte. Die homogenen Präparate fielen jeweils als weiße (A^{III} = La, Gd, Eu) bzw. crèmefarbene (A^{III} = Sm) und kanariengelbe (A^{III} = Ce) leicht gesinterte Pulver an.
Die Zählrohraufnahmen der gut kristallisierten Verbindungen weisen schon bei kleinen Winkelmarken eine $\alpha_1\alpha_2$-Aufspaltung

auf und zeigen das Linienmuster kubischer Perowskite mit zusätzlichen Reflexen, die eine Verdoppelung der c-Achse erfordern (tetragonale Verbindungen). Im Falle der orthorhombischen Perowskite werden daneben noch Aufspaltungen beobachtet, die die verschiedenen Zellabmessungen in a- und b-Richtung anzeigen. Die Gitterkonstanten (s. Tab. 54) für A = La^{III}, Ce^{III}, Sm^{III} stehen in befriedigender Übereinstimmung mit den neueren Literaturwerten [115]; die Daten für A = Eu^{III} sind nur in [114] enthalten und weisen wie auch die anderen Angaben aus [114] größere Abweichungen von den gefundenen Parametern auf. Im Falle der Gd-Verbindung wurde abweichend von [114,115] eine schwache rhombische Deformation beobachtet.

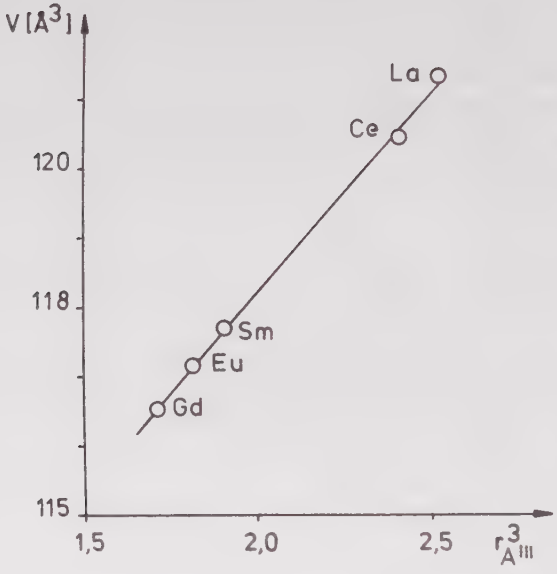
Tab. 54 zeigt eine Gegenüberstellung der für eine Formeleinheit pro Elementarzelle berechneten mit den pyknometrisch bestimmten Dichten, die miteinander in Einklang stehen.

Zwischen der Zellvolumina (s. Tab. 54) und den dritten Potenzen der Radien [57] von La^{3+}, Ce^{3+} sowie Sm^{3+} in zwölffacher Koordination besteht eine lineare Beziehung mit deren Hilfe aus den entsprechenden Daten der Verbindungen mit A=Eu, Gd, deren Radien extrapoliert werden können (s. Abb. 65), die nicht in der Literatur enthalten sind. Die so ermittelten Werte betragen für Eu^{3+}: $\sim 1{,}22_0$ Å und für Gd^{3+}: $\sim 1{,}19_6$ Å (jeweils K.Z. XII).

Tabelle 54 : Glühzeiten [Std.] und -temperaturen [°C] sowie Gitterkonstanten [Å], Zellvolumina [Å^3] und Dichten [g/cm^3] der Verbindungen $A_{2/3}\square_{4/3}Ta_2O_6$

A	900°	1100°	1200°	1300°	1400°	a	b	c	V	Dichte ber.	Dichte exp.	Literaturangaben a	b	c	
La	17	17	137	139	256	$3,91_6$	-	$7,91_0$	121,30	$7,53_6$	$7,2_7$	$3,91_7$	-	$7,89_4$	[114]
												$3,91_8$	-	$7,91_3$	[115]
Ce		24		19	175	$3,91_0$	-	$7,87_8$	120,44	$7,60_1$	$7,4_8$	$3,90_3$	-	$7,87_5$	[114]
												$3,91_5$	-	$7,87_8$	[115]
Sm	48			4	281	$3,87_6$	$3,90_1$	$7,78_6$	117,73	$7,87_2$	$7,7_2$	$3,87_5$	$3,89_2$	$7,79_7$	[114]
												$3,88_2$	$3,89_6$	$7,78_5$	[115]
Eu					253	$3,86_8$	$3,89_7$	$7,77_1$	117,14	$7,92_7$	$7,7_6$	$3,87_1$	$3,88_5$	$7,79_2$	[114]
												-	-	-	[115]
Gd					162	$3,86_3$	$3,87_4$	$7,78_6$	116,52	$8,01_9$	$7,8_0$	$3,87_0$	-	$7,78_4$	[114]
												$3,87_4$	-	$7,79_5$	[115]

Abbildung 65 : Zellvolumina von Verbindungen des Typs $A_{2/3}\square_{4/3}Ta_2O_6$ in Abhängigkeit von $(r_A{}^{III})^3$ (K.Z. XII)



6.2. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Die IR- und FIR-Spektren wurden im Bereich von 4000 bis 250 cm^{-1} bzw. 650 - 50 cm^{-1} aufgenommen. Ramanspektren waren von 1100 bis 300 cm^{-1} erhältlich (A = La, Sm, Eu, Gd); für A = Ce erstreckte sich dessen Meßbereich bis 400 cm^{-1}. Die Bandenlagen sind in Tab. 55 verzeichnet, Abb. 66 zeigt als Beispiel ausschnittsweise die Spektren von $La_{2/3}\square_{4/3}Ta_2O_6$.

Nach den röntgenographischen Untersuchungen [115] kristallisieren die tetragonalen Perowskitvarianten in der R.G. P4/mmm - D^1_{4h} mit einer Formeleinheit und einer $M_2OO_{10/2}$-

Gruppe in der Elementarzelle. Demzufolge kann zur Deutung der Schwingungsspektren auf die in 2.2.4.5. enthaltenen Ergebnisse der Faktorgruppen- (s. Tab. 10) und Schwingungsbildanalyse zurückgegriffen werden (s. Abb. 14-17).

In den IR-Spektren der Verbindungen des Typs $A_{2/3}\square_{4/3}Ta_2O_6$ erscheinen stets Überlagerungen der $T_3(A^{III})$-Moden (A_{2u}+ E_u) mit den Deformationen und die Frequenzen sind nur unvollständig getrennt.

Nach den Strukturuntersuchungen [115] liegen mit 2,76$_7$ Å und 2,65 Å zwei deutlich verschiedene A-O-Abstände vor, demzufolge wird versuchsweise die Absorption bei 200 - 210 cm^{-1} (kurze Abstände) mit Schulter bei 150 - 170 cm^{-1} (lange Abstände) der A-Translation zugeordnet [1]. Im Bereich der inneren Moden sind nach der Faktorgruppenanalyse (s. Tab. 10) fünf Raman- und sieben IR-aktive Frequenzen zu erwarten, die aufgrund der Schwingungsbildanalyse einer $M_2OO_{10/2}$-Einheit (D_{4h}) (s. unter 2.2.4.5.) den Gebieten der Valenzen und Deformationen zugeschrieben werden können. Dabei ergaben sich zusätzlich zu den aus Oktaederschwingungen abgeleiteten ν_3-, ν_4-, ν_5- und ν_6-artigen Bewegungen noch eine asymetrische M-O-M-Valenz (Brückenschwingung der Rasse A_{2u}) sowie aus der O_h-Translation eine M-O-M-Deformation der Rasse E_g [2]. In Tab. 55 fand eine Einteilung in die Bereiche der Oktaederfrequenzen (ν_3-ν_6), der M-O-M-Brücken- sowie -Deformationsschwingung Verwendung.
Dabei erscheinen mit Ausnahme der deutlich getrennten Brükkenschwingung (A_{2u}) bei ~ 930 - 955 cm^{-1} die Absorptionen im ν_3-Gebiet im IR stets breit und kaum strukturiert.

---

1) vgl. dazu das IR-Spektrum von La_2LiOsO_6 (unter 5.3.2.): $T_3(La)$ ~ 145 - 175 cm^{-1}

2) Daneben leiten sich aus der Translation des Oktaeders noch die Rassen A_{2u}+ E_u ab, die dem akustischen Zweig zugehören und für die inneren Moden nicht zu berücksichtigen sind (s. unter 2.2.4.5.).

denselben Effekt weist auch das Ramanspektrum von $Ce_{2/3}\square_{4/3}Ta_2O_6$ im ν_3- und ν_4-Bereich auf. Daher wurde dort wie auch im Falle des IR- ν_4-Gebiets von $Gd_{2/3}\square_{4/3}Ta_2O_6$ der jeweilige Bandenschwerpunkt ausgemessen.

Für die Verbindungen (A^{III} = Sm, Eu, Gd) mit rhombischer Struktur besitzt die Faktorgruppenanalyse keine Gültigkeit; durch die röntgenographisch zu beobachtende Erniedrigung der Zellsymmetrie ist mit einer Aufspaltung der entarteten Schwingungen zu rechnen. Ein solcher Effekt wird jedoch allein bei $Sm_{2/3}\square_{4/3}Ta_2O_6$ im geringem Ausmaß gefunden.

Die in Tab. 55 getroffene Zuordnung steht im Einklang mit der unter 2.2.4.5. vorgenommenen Einteilung der Rassen in die Bereiche der Schwingungen von isolierten Oktaedern (ν_3-ν_6). Für die Lage der M-O-M-Brückenschwingung kann ein Vergleich mit Literaturangaben herangezogen werden; danach ist deren Frequenz (~ 750 - 1000 cm^{-1}) vom M-O-M-Winkel abhängig und besitzt bei gleichem M für lineare Gruppierungen die höchsten Werte [116-122], da dort im Falle von M-Kationen, die geeignete Orbitale zur Ausbildung zu π-Bindungen besitzen, eine Bindungsverstärkung stattfinden kann.

Nach den unter [116] angegebenen Daten, sollte eine lineare M-O-M-Einheit neben der assymmetrischen Brückenvalenzschwingung noch eine solche ausführen, die zum Inversionszentrum symmetrisch ist (~ 200 - 350 cm^{-1}), daneben wäre noch eine asymmetrische Deformation (~ 50 - 100 cm^{-1}) zu erwarten. Die beiden letzteren sind jedoch in den hier untersuchten Perowskitvarianten nicht unabhängig von den inneren Moden der $M_2OO_{10/2}$-Gruppen, bzw. wie die Schwingungsbilder der $M_2OO_{10/2}$-Einheit zeigen (s. Abb. 14-17) in diesen enthalten, so daß eine solche Separation nicht durchgeführt werden kann.

Eine Stütze für die getroffene Zuordnung stellt die Beziehung $\nu_6 \approx \nu_5/\sqrt{2}$ [8] dar, nach der die Frequenzen im ν_5- bzw. ν_6-Gebiet miteinander näherungsweise in Beziehung stehen. Die Gegenüberstellung der danach berechneten Lage der ν_6-Komponente zeigt befriedigende Übereinstimmung mit den in den Spektren der Verbindungen des Typs $A_{2/3}\square_{4/3}Ta_2O_6$ beobachteten Bandenlagen (s. Tab. 55).

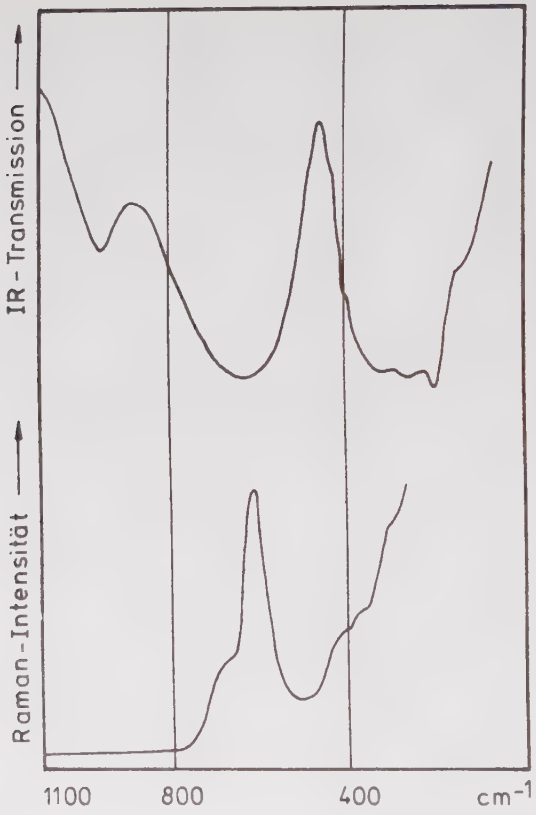
Tabelle 55 : Bandenlagen [cm^{-1}] und -zuordnung von Verbindungen des Typs $A^{III}_{2/3}\square_{4/3}Ta_2O_6$

A^{III}		M-O-M-Brückenschwingung	ν_3-Bereich	ν_4-Bereich	M-O-M-Deformation	ν_5-Bereich	ν_6-Bereich	ν_6(ber.)	$T(A^{III})$	
Rasse:	IR:	A_{2u}	E_u/A_{2u}	E_u/A_{2u}	-	E_u	E_u		A_{2u}/E_u	
	R:	-	E_g/A_{1g}	E_g/A_{1g}	E_g	-	-			
La	IR:	955st	640b	400sh	335b	435sh	280b	308	205m	150sh
	R:	-	670sh 605vst	410sh	345sh 315sh	-	-			
Ce	IR:	945st	650b	405sh	345b -	440sh	290b	311	200sh	170sh
	R:	-	605b	410sh	1)	-	-			
Sm	IR:	930st	645b	400sh	360b -	450sh	300b	318	205m	150sh
	R:	-	665sh 610vst	415sh 2) 400sh	345sh 320sh	-	-			
Eu	IR:	930st	650b	390sh	360b -	455sh	290b	322	200m	165sh
	R:	-	665sh 615vst	410sh	350sh 315sh	-	-			
Gd	IR:	930st	660b	370b	-	460sh	310b	325	210m	160sh
	R:	-	665sh 615vst	410sh	340sh 320sh	-	-			

1) fehlender Meßbereich

2) s. Text

Abbildung 66 : IR- und Ramanspektrum von $La_{2/3}\square_{4/3}Ta_2O_6$



6.3. Diffuse Reflexionsspektren und Bandenzuordnung

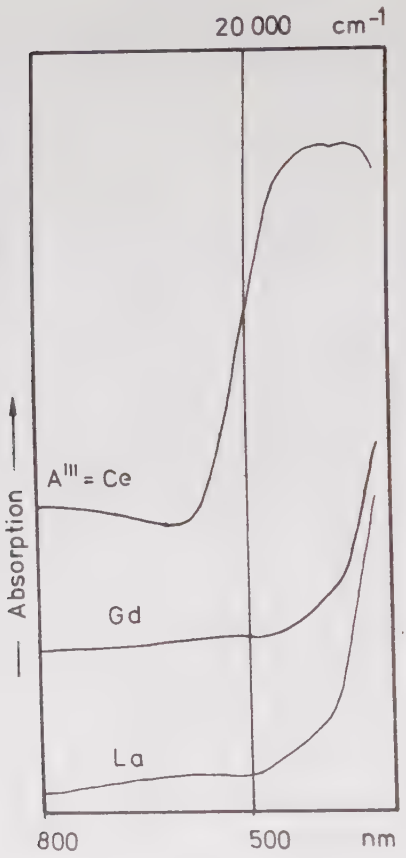
In den diffusen Reflexionsspektren der Perowskitvarianten mit A = La^{3+}, Gd^{3+} , in denen die A-Kationen über eine leere bzw. halbgefüllte f-Schale verfügen sind neben den charge transfer-Übergängen O → Ta keine weiteren Absorptionen zu erwarten [1]. Letztere befinden sich bei hohen Anregungsenergien im UV (s. unter 2.3.1.). Die in Abb. 67 dargestellten Spektren lassen im kurzwelligen Bereich allein den Anstieg zu den CT-Übergängen erkennen. Demgegenüber weist die kanariengelbe Ce-Verbindung (s. Abb. 67) Besonderheiten auf: Der einzig mögliche f → f-Übergang im Termsystem von Ce^{3+} (f^1; $^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$) liegt mit ~ 2300 cm^{-1} [124] außerhalb des zugänglichen Meßbereichs. Dagegen erfährt der UV-Anstieg im Vergleich zur Lanthan- und Gadoliniumverbindung eine starke Rotverschiebung (s. Abb. 67). Die bei ~ 25 000 - 28 000 cm^{-1} erscheinende breite Bande wird versuchsweise einem $4f^1 \rightarrow 4f^0d^1$-Übergang zugeordnet (s. Tab. 56). Die gefundene schwache Aufspaltung der Absorption in zwei Komponenten könnte dem Einfluß des Ligandenfeldes, dem die d-Orbitale stärker unterliegen, zuzuschreiben sein.

Die in den Spektren der Perowskite mit A = Sm^{3+} (f^5; Grundterm $^6H_{5/2}$) und Eu^{3+} (f^6; Grundterm $^7F_0$)(s.Abb.68) beobachteten Bandenlagen finden sich in Tab. 56. Die Zuordnung geschah gemäß den unter 2.3.3. angegebenen Termdiagrammen. Dabei sind aufgrund der engliegenden Niveaus bei höheren Energien die Übergänge z.T. schlecht aufgelöst. Im Falle der Eu-Verbindung ist teilweise eine Aufspaltung der Terme zu erkennen: So erscheint der $^5D_0 \leftarrow {}^7F_0$-Übergang, der auch im Falle einer

---

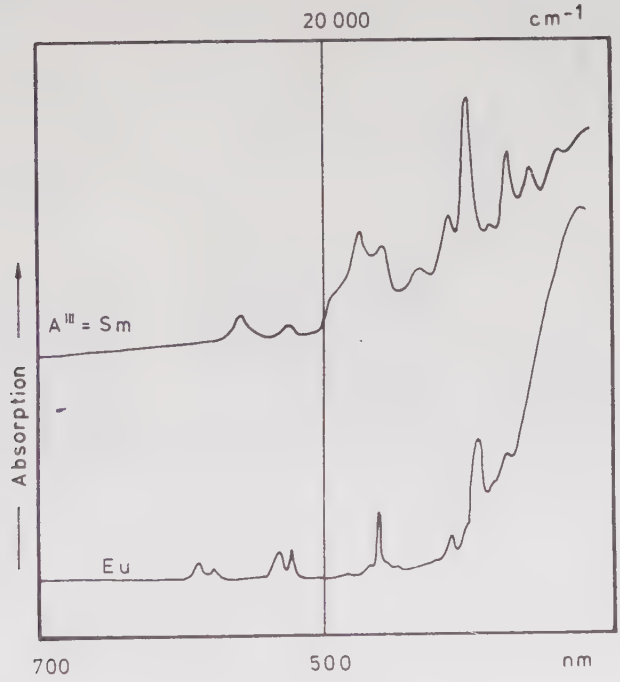
1) La^{3+} kommt mit einer f^0-Konfiguration ($^1S_0$) weder für f → f- noch für f → d-Übergänge in Frage, im Falle des Gd^{3+} (f^7, Grundterm $^8S_{7/2}$) unterliegen erstere neben dem Laporte- auch stets einem Spinverbot und treten zusammen mit den energiereichen f→d-Banden (s.o.) erst im UV auf [123].

Abbildung 67 : Diffuse Reflexionsspektren von Verbindungen des Typs $A_{2/3}\square_{4/3}Ta_2O_6$ (A = La, Ce, Gd)



Symmetrieerniedrigung nur als Singulett vorliegen dürfte als Dublett. Hieraus folgt, daß eine solche nicht wirksam ist (wie z.B. in [39]), sondern daß die Aufspaltung durch die statistische Verteilung der Eu^{3+}-Jonen im Gitter hervorgerufen wird, die dort Positionen leicht unterschiedlicher Umgebung einnehmen.

Abbildung 68 : Diffuse Reflexionsspektren von $Sm_{2/3}\square_{4/3}Ta_2O_6$ sowie $Eu_{2/3}\square_{4/3}Ta_2O_6$



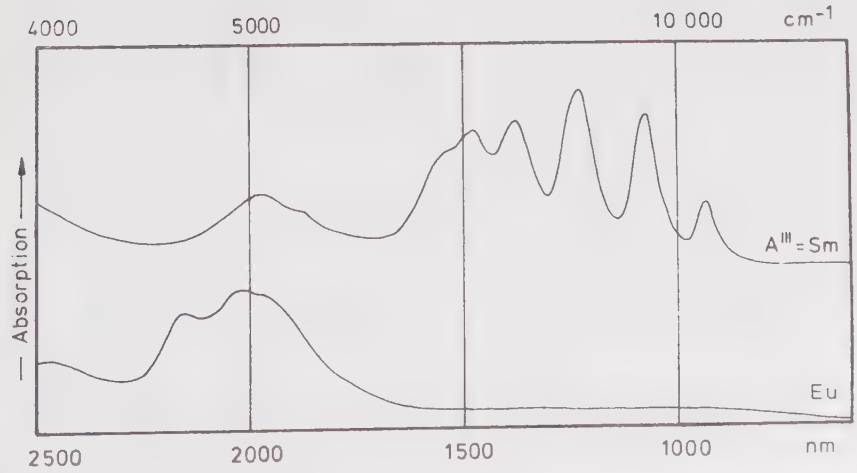


Tabelle 56 : Diffuse Reflexionsspektren von $A^{III}_{2/3}\square_{4/3}Ta_2O_6$; Bandenlagen [$cm^{-1}$] und -zuordnung

$Sm_{2/3}\square_{4/3}Ta_2O_6$		$Eu_{2/3}\square_{4/3}Ta_2O_6$		$Ce_{2/3}\square_{4/3}Ta_2O_6$	
5025sh	$^6H_{13/2}$	4610st	$^7F_6$	26315b	$4f^1 \rightarrow 4f^0 5d^1$
5290sh	$^6F_{1/2}$	4885vst		28010b	
6535sh	$^6F_{3/2}$	5025sh			
6710vst	$^6H_{15/2}$				
7220vst	$^6F_{5/2}$	17005m	$^5D_0$		
8085vst	$^6F_{7/2}$	17330m			
9240vst	$^6F_{9/2}$				
10625st	$^6F_{11/2}$	18795m	$^5D_1$		
17890m	$^4G_{5/2}$	19120m			
19050m	$^4F_{3/2}$				
20245sh	$^4G_{7/2}$	21320w	$^5D_2$		
20410sh	$^4I_{9/2}$	21645st			
20660sh	$^4M_{15/2}$	21882sh			
21055st	$^4I_{11/2}$	22320vw			
21785st	$^4I_{13/2}$				

Fortsetzung Tabelle 56 :

$Sm_{2/3}\square_{4/3}Ta_2O_6$		$Eu_{2/3}\square_{4/3}Ta_2O_6$	
22370vw	$^4F_{5/2}$	24270m 24940sh	$^5D_3$
22990m 23095sh	$^4M_{17/2}, ^4G_{9/2}$ $^4I_{15/2}, ^4M_{19/2}$		
24215m	$(^6P, ^4P)_{5/2}$	25445vst	$^5L_6$
25000vst	$^4F_{7/2}, ^4P_{3/2}, ^4K_{11/2}, ^4M_{21/2}$	26180vw	$^5G_2, ^5L_7$
26040w	$^4L_{15/2}, ^4G_{11/2}$	26595sh	$^5G_3, ^5G_4$
26880st	$^4D_{1/2}, ^6P_{7/2}, ^4L_{17/2}, ^4K_{13/2}, ^4F_{9/2}$	26810m	$^5G_6$
27935m	$^4D_{3/2}, (^4D, ^6P)_{5/2}$	27935sh	$^5D_4$
29500m	$^4K_{15/2}, ^4H_{9/2}, ^4D_{7/2}, (^4K, ^4L)_{17/2}, ^4L_{9/2}, ^4H_{11/2}$	31055vst	$^5H_3, ^5H_7, ^5H_4, ^5H_6$
		CT (O → Eu)	

Für A^{III} = Sm läßt sich ein solcher Effekt nicht beobachten, doch treten im Spektrum von $Sm_{2/3}\square_{4/3}Ta_2O_6$ eine Reihe von eng benachbarten Übergängen auf, durch die dieser möglicherweise verdeckt wird.

Im Spektrum von $Eu_{2/3}\square_{4/3}Ta_2O_6$ wird eine intensive, energiereiche Bande (31 055 cm^{-1}) versuchsweise einem $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$-charge transfer zugeordnet (s. Tab. 56): Nach [124] kann die Anregungsenergie des letzteren eine starke Erniedrigung erfahren, wenn dadurch das f-Niveau wie im Falle von Eu^{3+} (f^6) eine Halbbesetzung erreicht.

6.4. Lumineszenzspektrum von $Eu_{2/3}\square_{4/3}Ta_2O_6$

Von den Verbindungen des Typs $A_{2/3}\square_{4/3}Ta_2O_6$ (A = La, Ce, Sm, Eu, Gd) lumineszient allein die Perowskitvariante mit A = Eu^{3+}. Nach energiereicher Anregung (29 700 cm^{-1}) und strahlungslosen Übergängen kann Emission von angeregten Zuständen im Termsystem von Eu^{3+} erfolgen. Die Übergangsverbote werden durch die Symmetrie beeinflußt [124].

Die Messung des Spektrums (s. Abb. 69) geschah wie unter [125] beschrieben; die Bandenlagen sind:

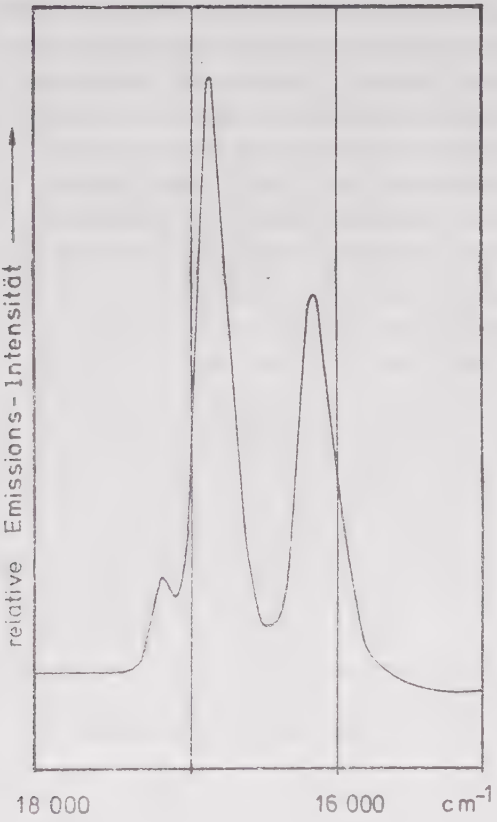
16135 cm^{-1}, st : $^5D_o \rightarrow {}^7F_2$

16810 cm^{-1}, vst: $^5D_o \rightarrow {}^7F_1$

17125 cm^{-1}, m : $^5D_1 \rightarrow {}^7F_3$.

Die Zuordnung erfolgte in Analogie zu den Lumineszenzspektren anderer Eu^{3+}-Verbindungen [38,125].

Abbildung 69 : Lumineszenz-Spektrum von $Eu_{2/3}\square_{4/3}Ta_2O_6$



6.5. Diskussion

Wie Strukturuntersuchungen an Verbindungen des Typs $A^{III}_{2/3}\square_{4/3}Ta_2O_6$ [115] ergaben, kristallisieren diese in einer tetragonalen oder orthorhombischen Perowskitüberstruktur mit dreidimensional unendlich vernetzten TaO_6-Oktaedern und einer Formeleinheit pro Elementarzelle. Letztere enthält danach eine $Ta_2O^{O}_{10/2}$-Gruppe für die unter 2.2.4.5. eine Schwingungsbildanalyse mit dem Ergebnis durchgeführt wurde, daß sich mit Ausnahme einer M-O-M-Valenz- (A_{2u}) sowie -Deformationsmode (E_g) alle IR- bzw. ramanaktiven Rassen mit den inneren Schwingungen eines Oktaeders in Beziehung setzen lassen. Damit wird die Zuordnung der beobachteten Frequenzen ermöglicht (s. unter 6.2.).

Die diffusen Reflexionsspektren weisen für A = Eu^{3+}, Sm^{3+} Absorptionen auf, die nach den unter 2.3.3. dargestellten Termschemata Übergängen innerhalb des f-Niveaus zugehören. Im Falle der Eu-Verbindung ist der $^5D_o \leftarrow {}^7F_o$ - Übergang aufgespalten, was auf die statistische Verteilung der Eu^{3+}-Kationen im Gitter hinweist (s. unter 6.3.); dasselbe Ergebnis resultiert aus dem Lumineszenzspektrum von $Eu_{2/3}\square_{4/3}Ta_2O_6$: Die beiden Hauptemissionen $^5D_o \rightarrow {}^7F_2$ (I) und $^5D_o \rightarrow {}^7F_1$ (II) mit einem Intensitätsverhältnis von I : II ~ 2 : 3 sind nach [124] einer erzwungenen elektrischen (I) bzw. magnetischen (II) Dipolstrahlung zuzuordnen, zwischen denen je nach Vorliegen eines Inversionszentrums in der Punktlage von Eu^{3+} ein strenges Ausschlußprinzip herrschen sollte ((I) ≙ fehlendem, (II) ≙ anwesendem Inversionszentrum). Demnach dürfte das Auftreten beider Übergänge wie auch der in den diffusen Reflexionsspektren zu beobachtende Effekt durch die statistische Verteilung der Eu^{3+}-Kationen hervorgerufen werden: Durch diese Art der Besetzung geht für einen Teil der A-Positionen das Inversionszentrum verloren.

7. Katalytische Abgasentgiftung von Verbrennungsmotoren

Edelmetallhaltige Katalysatoren können bei der katalytischen Nachverbrennung von Autoabgasen Verwendung finden [126]. Daher wurden mehrere der im Verlauf der vorliegenden Arbeit dargestellten Verbindungen mit M = Ru, Ir, Os auf ihre Wirksamkeit bei der Abgasentgiftung überprüft [127].

Das technische Interesse an derartigen katalytisch aktiven Substanzen zeigt sich bereits darin, daß in Westeuropa ca. 40 % der Luftverunreinigung aus Autoabgasen stammt [128]. In den USA wurden durch den Clean Air Act von 1970 hierfür Standards gesetzt, die durch den Einsatz von katalytischen Konvertern im Abgassystem zu erreichen sind.

Im folgenden sollen die wichtigsten Funktionen und die Anforderungen, die ein wirksamer Katalysator zu erfüllen hat, kurz beschrieben werden.

Die anfallenden Schadstoffe, CO (aus unvollständiger Verbrennung), CH (allgemein für Kohlenwasserstoff) und NO_x (aus Reaktion von Luftstickstoff mit O_2 bei hohen Temperaturen) lassen sich durch Oxydation (CO, CH) und Reduktion (NO_x) aus dem Abgas entfernen. Ihre Umwandlung in CO_2, H_2O und N_2 wird als Konversion bezeichnet. Sie kann nach folgenden Reaktionen ablaufen [129]:

$$\left.\begin{array}{l} CO + O_2 \longrightarrow CO_2 \\ CH + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O \end{array}\right\} \text{Oxydation (CO, CH)}$$

$$\left.\begin{array}{l} NO_x + CO \longrightarrow N_2 + CO_2 \\ NO_x + CH \longrightarrow N_2 + H_2O \\ NO_x + H_2 \longrightarrow N_2 + H_2O \end{array}\right\} \text{Reduktion } (NO_x)$$

Als Reduktionskatalysatoren (s. Tab. 57) eignen sich z.B. Ru, Rh, Cu, Ni und z.T. deren Oxide; sie sollten jedoch NO_x nicht bis zum NH_3 reduzieren, sondern ausschließlich zu N_2. Als Oxydationskatalysatoren (s. Tab. 58) kommen neben den Edelmetallen einige der Übergangsmetalloxide und deren

ternäre Verbindungen in Frage, da diese sowohl hohe Aktivität als auch große Stabilität aufweisen.

Tabelle 57 : Katalysatoren zur Reduktion von Stickoxiden zu Stickstoff im Autoabgas (nach [129])

Katalysator-Komponente	Aktivität $NO \rightarrow N_2$	Stabilität
Ru	+++	– [1]
Ruthenat	++	++
Rh	+	+++
Ni	+	+
Cu	+	–
Ni/Cu	++	+
CuO/Cr_2O_3	+	++
CuO/Cr_2O_3+Pd	++	+
$NiO/CuO/Cr_2O_3$	+	++

1) Stabilität unter reduzierenden Bedingungen gut; in Gegenwart von Sauerstoff sublimiert Rutheniumoxid ab.

Tabelle 58 : Aktive Phasen von metallischen und oxidischen Oxydationskatalysatoren (nach [129])

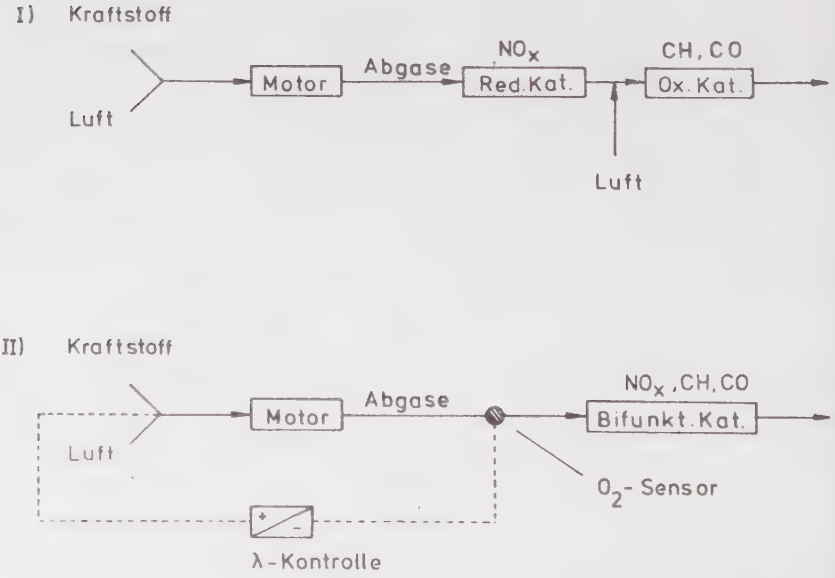
Aktive Phase	Aktivität	Stabilität	Aktive Phase	Aktivität	Stabilität	Aktive Phase	Aktivität	Stabilität
Pt	+++	+	$ZnCr_2O_4$+ZnO	+	+	$CuAl_2O_4$+CuO	++	+
Pd	+++	+	$ZnCr_2O_4$	++	+	$FeAl_2O_4$+FeO	++	+
MnO_2	+++	–	$NiCr_2O_4$+NiO	++	+	$NiAl_2O_4$+NiO	++	+
Cr_2O_3	++	–	$NiCr_2O_4$	+++	+	$CoFe_2O_4$+CoO+Fe_2O_3	++	+
CoO	++	–	$MnCr_2O_4$+MnO	++	+	$CuFe_2O_4$+CuO+Fe_2O_3	+++	+
CuO	+	–	$MnCr_2O_4$	+++	+	$ZnFe_2O_4$+ZnO+Fe_2O_3	+	–
NiO	++	–	$CoCr_2O_4$+CoO	++	+	$MnFe_2O_4$+MnO_2+Fe_2O_3	+++	+
			$CoCr_2O_4$	+++	+			

Durch Kombination dieser beiden Katalysatortypen bieten sich heute zwei Möglichkeiten zur Abgasentgiftung an:

1) Zweibett-Verfahren [130]: In diesem Verfahren sind Reduktions- und Oxydationskatalysatoren hintereinander angeordnet (s. Abb. 70). Zuerst werden im Reduktionskatalysator die Stickoxide NO_x zu N_2 reduziert, anschließend erfolgt durch den Oxydationskatalysator die Konversion von CO und CH. Dieses Verfahren findet in den USA und Japan bereits Anwendung.

2) Einbett-Verfahren [130]: Dieses verbesserte Verfahren benutzt einen bifunktionellen Katalysator (s. Abb. 70). Seine Vorteile bestehen darin, daß die Abgase nur eine Katalysatoreinheit durchlaufen müssen und durch den geringeren Strömungswiderstand der Treibstoffverbrauch gesenkt werden kann.

Abbildung 70 : Schematische Darstellung des Zweibett-(I) und Einbett-Verfahren (II) zur katalytischen Abgasentgiftung



Der Nachteil ist, daß das Luft/Kraftstoff-Verhältnis λ sehr genau den Wert $\lambda = 1$ einhalten muß. Hierzu wird ein O_2-Sensor eingebaut, der über ein Regelsystem für das stöchiometrische Luft/Kraftstoff-Verhältnis sorgt. Zur Zeit besitzen diese Sensoren jedoch noch keine ausreichende Lebensdauer.

An die heute meistens verwendeten Monolith-Katalysatoren werden hohe Anforderungen gestellt [130,131].

- Wirksamkeit sowohl beim Start als auch während der Fahrt ($\Delta T \approx 800^{\circ}C$!)
- Niedrige Anspringtemperatur (Temperatur, bei der 50 % Konversion erreicht wird)
- Mechanische (Vibration) und thermische (Nachzündung) Belastbarkeit von Trägermaterial und Katalysator
- geringe Rückwirkung auf den Motor (großer Strömungswiderstand vermindert Motorleistung und erhöht Kraftstoffverbrauch)
- lange Lebensdauer (5 Jahre bzw. 50 000 Meilen) und geringe Kosten

Die Aktivität nimmt besonders bei hoher thermischer Beanspruchung, sowie durch Fehler im Fahrverhalten ab (Altern des Katalysators). Katalysatorgifte stellen Kraftstoff- und Schmieröl-Additive dar. Eine weitere Gefahr ist die chemische Ausschleppung des Katalysatormaterials, wodurch nicht nur die Wirksamkeit herabgesetzt sondern auch die Umwelt belastet wird.

8. Experimentelle Angaben

8.1. Ausgangsverbindungen

Als Ausgangsprodukte dienten folgende Verbindungen:

$B^{III}_2O_3$: - B^{III} = Sc, Y, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu; jeweils 99,9 % der Fa. Rasmus & Co.

- B^{III} = La, Nd, (vor Verwendung bei ca. 800°C 12 Std. lang geglüht); jeweils 99,9 % der Fa. Rasmus & Co.

- B^{III} = Pr, Tb; dargestellt durch vorsichtige Zersetzung der Oxalate (aus einer Lösung der käuflichen Oxide B_2O_{3+y}; jeweils 99,9 % der Fa. Rasmus & Co.) und anschließende 6-stündige Reduktion im H_2-Strom bei 800°C.

- B^{III} = In; das käufliche Oxid (99,99 % der Fa. Riedel de Haen) wurde über die Herstellung des Oxalats und dessen anschließender vorsichtiger Zersetzung aktiviert.

- B^{III} = Fe (nach Brandt, Urtitersubstanz; Fa. Riedel de Haen)

- B^{III} = Co (nach Brunck, S-frei, pro Analysi; Fa. Riedel de Haen); das käufliche Oxid besitzt nach den durchgeführten Oxydationsgradbestimmungen die Zusammensetzung Co_3O_4.

- B^{III} = Sb; zur Analyse, Fa. Merck

$B^{II}O$: - B^{II} = Zn; zur Analyse, Fa. Merck

- B^{II} = Ni; hergestellt durch Zersetzung von $NiCO_3$ (aus $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (p.A. Merck) über $Ni(HCO_3)_2$ mehrmals umgefällt) unter Argon bei 600°C

- B^{II} = Mn; durch Reduktion des Oxalats (aus $Ni(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (für Analyse; Fa. Riedel de Haen)) im H_2-Strom bei 1050°C

$B^{IV}O_2$: - B^{IV} = Ce; (vor Verwendung bei ca. 800°C ca. 12 Std. lang geglüht); 99,9 % der Fa. Rasmus & Co
- B^{IV} = Ti (Anatas, röntgenographisch rein)

$B^V_2O_5$: - B^V = Nb, Ta; jeweils 99,9 %, Fa. Flucka

$B^{II}CO_3$: - B^{II} = Ca, Ba; jeweils zur Analyse; Fa. Merck
- B^{II} = Sr; Selectipur; Fa. Merck
- B^{II} = Ni; rein, Fa. Riedel de Haen
- B^{II} = Cd; reinst, Fa. Merck

$B^I_2CO_3$: - B^I = Na; zur Analyse, Fa. Merck
- B^I = Li; reinst, Fa. Merck

$B^{II}(OH)_2$: - B^{II} = Mg; reinst, Fa. Merck

Os : - 99,9 % Fa. Heraeus

Ru : - 99,97 % Fa. Heraeus

Ir : - 99,95 - 99,98 % Fa. Heraeus

Das Tiegelmaterial war Sinterkorund Degussit Al 23 .

8.2. Analysen

8.2.1. Bariumbestimmungen

Etwa 150 - 200 mg der Substanz (B bzw. M = Ru, Ir, Os) wurden in ca. 30 - 50 ml konzentrierter HCl oder HBr gelöst und mit dest. Wasser auf ca. 100 ml verdünnt. Im Falle der Sb-Perowskite fand das auf ca. 100 ml eingeengte Filtrat der Sb_2S_3-Fällung (s. unter 8.2.2.) Verwendung.

Die Fällung des Bariums erfolgte unter Rühren durch tropfenweise Zugabe von 5 - 7 ml konzentrierter Schwefelsäure. Nach

kurzem Aufkochen und ca. 20-stündigem Stehenlassen wurde der Niederschlag in einem bei 800°C vorgeglühten Porzellantiegel A1 gesammelt, mit H_2O gewaschen sowie 30 min bei 800° getempert und ausgewogen [132].
Stöchiometrischer Faktor: 0,5884 .

8.2.2. Antimonbestimmungen

Etwa 150 - 200 mg der Sb-haltigen Verbindung wurden in 20 ml konzentrierter HCl und 5 ml 30 %igem H_2O_2 unter Erwärmen gelöst und nach Verkochen des H_2O_2 mit H_2O, das zur Vermeidung der Hydrolyse des Sb(V) etwas HCl enthielt, auf 200 ml verdünnt. Anschließendes Einleiten von H_2S (20 Minuten) führte zur Bildung eines flockigen, orangefarbenen Niederschlags von Sb_2S_3. Nach dem Absaugen durch einen Glasfiltertiegel G 4 und Waschen mit essigsäurehaltigem H_2S-Wasser wurde der Niederschlag anschließend in 30 ml konzentrierter HCl gelöst, das H_2S verkocht, mit H_2O auf 150 ml verdünnt und das Sb(III) mit n/10 $KBrO_3$-Lösung bei ca. 50°C gegen Methylrot als Indikator titriert ([133] S. 91). Dieser wird am Endpunkt der Titration durch das sich dann bildende freie Brom zerstört.
1 ml n/10 $KBrO_3$ entspricht 6,0875 mg Sb.

8.2.3. Osmiumbestimmungen

Etwa 150 - 200 mg der Substanz wurde in ca. 30 - 50 ml konzentrierter HBr gelöst und mit dest. Wasser auf ~ 100 ml verdünnt. Die Ausfällung des Osmiums erfolgte mit ca. 7 ml einer 2 %igen Lösung von Acridin in 50 % Essigsäure als $[OsBr_6]H_2 \cdot 2$ Acrid bei ca. 50°C. Nach ca. 2 Stunden wurde der Niederschlag in einem A1-Porzellantiegel gesammelt, mit verdünnter Essigsäure gewaschen, ca. 45 - 60 min. bei 110°C getrocknet und anschließend ausgewogen [134].
Stöchiometrischer Faktor: 0,1846 .

8.2.4. Bestimmung des Oxydationsgrades

Zur Bestimmung des Oxydationsgrades wurden etwa 150 - 200 mg der edelmetallhaltigen Substanz in einer geschlossenen Apparatur unter strömendem CO_2 mit konzentrierter HBr (Os-Verbindungen) bzw. HCl (Ru- und Ir-Präparate) unter Bildung der Halogenokomplexe mit vierwertigem (Ru bzw. Os) bzw. dreiwertigem (Ir) Edelmetall gelöst, das bei der Reduktion entstehende Cl_2 bzw. Br_2 in einer eisgekühlten KJ-Lösung aufgefangen und das gebildete J_2 mit einer 0,1 n $Na_2S_2O_3$-Lösung gegen Stärke titriert [133] S. 121). Aus dem Verbrauch errechnet sich der Oxydationsgrad nach

$$\text{Oxydationsgrad} = \frac{MG \cdot n \cdot f \cdot V}{N \cdot E \cdot 1000} + 4 \quad ^{1)}$$

(MG = Molekulargewicht der Verbindung [g]; N = Anzahl der Edelmetallatome in der Formeleinheit; E = Einwaage [g]; V = Verbrauch $Na_2S_2O_3$-Lösung [ml]; n = Normalität; f = Faktor der Lösung).

8.3. Röntgenographische Messungen

Zur Aufnahme der Röntgenspektren fanden selbstregistrierende Zählrohrgoniometer der Firma Philips Verwendung. Die mitgezeichneten Winkelmarken ermöglichten die Ausmessung der Interferenzen, die in Bezug auf den 220-Reflex eines Goldpräparates ($2\theta = 64{,}58^{\circ}$) zu korrigieren waren. Als Wellenlänge der CuKα-Strahlung wurde $\bar{\lambda} = 1{,}5418$ Å eingesetzt bzw. im Falle einer $\alpha_1\alpha_2$-Aufspaltung $\lambda_{\alpha_1} = 1{,}5405$ Å und $\lambda_{\alpha_2} = 1{,}5443$ Å [135]. Die Verfeinerung der Gitterkonstanten geschah in der

---

1) für Ru- bzw. Os-Verbindungen; im Falle von Ir-Perowskite: muß der Summand +3 lauten

Weise, daß die berechneten $\sin^2\theta$-Werte mit den bei höheren Beugungswinkeln gefundenen optimal übereinstimmten.

Die Sammlung der Intensitätsdaten erfolgte mit kleiner Registriergeschwindigkeit ($1/8^{\circ}$/min) und großem Papiervorschub (5 mm/min). Das Aufkleben des Pulvers mit Uhu auf einen Objektträger ergab für kleine Winkel zu geringe Intensitäten, während beim Eintragen des Pulvers in die Vertiefung eines Kunststoffplättchens eine solche Intensitätsschädigung nicht beobachtet wurde. Daher fand diese Art der Präparation Verwendung. Um gut auswertbare Reflexintensitäten zu erhalten wurde die Verstärkung so gewählt, daß die zweitgrößte Interferenz gerade noch vollständige Registrierung erfuhr. Der intensivste Reflex ließ sich in einer zusätzlichen Aufnahme bei geringerer Verstärkung erfassen und seine Intensität über weitere mitregistrierte Linien bestimmen.

8.4. Intensitätsberechnungen

Die Intensitäten der einzelnen Interferenzen wurden durch Ausschneiden und Wiegen bestimmt und ihre Summe auf die der berechneten Intensitäten normiert.

Für die Berechnungen fand ein Programm von YVON, JEITSCHKO und PARTHE [2,3] Verwendung, das im Laufe dieser Arbeit im Zentrum für Datenverarbeitung der Universität Tübingen an das System der TR 440 angepaßt und als Programmbibliothek eingerichtet wurde.

8.5. Dichtebestimmungen

Die Dichte wurde pyknometrisch bei 22,2°C bestimmt. Als Benetzungsflüssigkeit diente n-Oktan. Die genaue Temperatureinstellung erfolgte in einem Thermostaten. Gemessen wurde:

m_{Sub} = eingewogene Substanzmenge in g

m_{ges} = Gewicht von Substanz und Oktan in g

V_{ges} = Volumen von Substanz und Oktan in cm^3

Die Dichte des Oktans, d_{okt}, war bekannt. Nach der Formel

$$d_{Sub} = \frac{m_{Sub}}{V_{ges} - \frac{m_{ges} - m_{Sub}}{d_{okt}}} \quad [g/cm^3]$$

ließ sich dann die Dichte errechnen. Die röntgenographische Dichte wurde nach folgender Formel aus den Gitterkonstanten bestimmt:

$$d_{rö} = \frac{MG \cdot n}{V \cdot N_L} \quad [g/cm^3]$$

wobei MG = Molekulargewicht

n = Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle

V = Volumen der Elementarzelle

N_L = Loschmidtsche Zahl

8.6. IR-spektroskopische Messungen

Die Aufnahme der IR-Spektren geschah nach der KBr-Methode mit dem Beckman Spektrographen IR 20 A im Wellenzahlenbereich von 4000 - 250 cm^{-1}. Zur Bereitung der KBr-Tabletten wurden ca. 5 - 10 mg der Probe mit 200 - 300 mg KBr verrieben und unter ca. 8 Tonnen Druck zu einer Tablette gepreßt. Die IR-Spektren erwiesen sich als von der Probenzubereitung unabhängig, wenn nicht anders berichtet, war

die Präparation (HT-, TT-Formen, bzw. mehrmalige Darstellung eines Präparates) ebenfalls ohne Einfluß auf die IR-Spektren.

8.7. FIR-spektroskopische Messungen

Die FIR-Spektren wurden mit dem IR-Fourier-Spektrometer IFS 114c der Firma Bruker im Bereich von 650 bis 100 bzw. 50 cm^{-1} aufgenommen (Polyäthylen-Presslinge).

Für die Abbildungen fand im Gebiet von 400 - 250 cm^{-1} eine Angleichung an die IR-Intensitäten statt.

8.8. Ramanspektroskopische Messungen

Zur Aufnahme der Ramanspektren diente ein Gerät der Firma Coderg PH 1 bei Anregung mit einem Argon- (λ = 514,5 nm) oder Krypton- (λ = 647,1 nm) Laser. Die Probe befand sich in einer Glaskapillare.
Das Ramanspektrum von $Ba_3MgRu_2O_9$ wurde mit einem nicht handelsüblichen Gerät der Kernforschungsanlage Jülich mit einem Argonlaser (λ = 514,5 nm) in Rückwärtsstreuung in 20 ca. 90-minütigen Durchläufen aufgenommen.

8.9. Reflexionsspektroskopische Messungen

Die Reflexionsspektren wurden im Bereich von 4000 - 30 770 cm^{-1} mit dem selbstregistrierenden Zeiss-Spektralphotometer DMR 21 in Verbindung mit dem Reflexionsansatz ZR 21 aufgenommen. Die Bandenlagen sind nach der Beziehung $\nu^* = 1/\lambda$ in Wellenzahlen tabelliert.

Als Standard diente im kurzwelligen Bereich ($\nu^* \geq 12\,500$ cm^{-1}) $BaSO_4$, im langwelligen Gebiet ($\nu^* \leq 16\,667$ cm^{-1}) sublimierter Schwefel.

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

[1] K.Sagel, "Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse" Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1967

[2] Lazy Pulverix, Programme to calculate theortical x-ray and neutron diffraction powder patterns, Geneva 1.12.1977 from K.Yvon, W.Jeitschko u. E.Parthé

[3] K.Yvon, W.Jeitschko u. E.Parthé, J.Appl.Crystallogr. 10, 73 (1977)

[4] K.Nakumoto, "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds" Wiley-Interscience, New York, London, Sydney, Toronto 2.Auflage 1970

[5] D.M.Adams u. D.C.Newton, "Tables for Factor Group and Point Group Analysis" Bekman RIIC Ltd., Croydon (England) (1970)

[6] D.M.Adams, Coord.Chem.Rev. 10, 183 (1973)

[7] D.M.Adams u. D.C.Newton, J.Chem.Soc. A 1970, S. 2822

[8] A.Fadini, I.Jooss, S.Kemmler-Sack, G.Rauser, H.-J.Rother, E.Schillinger, H.-J.Schittenhelm u. U.Treiber, Z.anorg.allg. Chem. 439, 35 (1978)

[9] G.Turrel, "Infrared and Raman Spectra of Crystalls", Academic Press, London and New York 1972; S. 48

[10] A.Fadini u. S.Kemmler-Sack, J.Mol.Structure 62, 287 (1980)

[11] S.J.Cyvin, "Molecular Vibrations and Mean Square Amplitudes", Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1968

[12] A.Fadini, Z.Naturforsch. 21a, 426 (1966)

[13] A.Fadini, "Molekülkraftkonstanten. Zur Theorie und Berechnung der Konstanten der potentiellen Energie der Moleküle Dr.Steinkopf-Verlag, Darmstadt, 1976

[14] A.Fadini u. S.Kemmler-Sack, Z.anorg.allg.Chem. 436, 210 (1977)

[15] H.Siebert, Z.anorg.allg.Chem. 273, 170 (1953)

[16] H.Siebert, Z.anorg.allg.Chem. 274, 24 (1953)

[17] H.Siebert, Habilitationsschrift, Clausthal 1952

[18] L.Jensovsky, Z.Chem. 2, 334 (1962)

[19] R.M.Badger, J.Chem.Phys. 2, 128 (1934)

[20] R.M.Badger, J.Chem.Phys. 3, 710 (1935)

[21] P.Gans, "Vibrating Molecules - an Introduction to the Interpretation of Infrared and Raman Spectra", Chapman and Hall, London, 1971

[22] B.H.Bye u. S.J.Cyvin, Acta Chem.Scand. 17, 1804 (1963)

[23] M.Kimura u. K.Kimura, J.Mol.Spectr. 11, 368 (1963)

[24] S.J.Cyvin u. E.Meisingseth, Acta Chem.Scand. 17, 1805 (1963)

[25] A.Fadini, S.Kemmler-Sack, G.Rauser, H.Roller, H.-J.Rother, H.-J.Schittenhelm u. U.Treiber, Spectrochim.Acta 36A, 193 (1980)

[26] M.J.Buerger, "Kristallographie - eine Einführung in die geometrische und röntgenographische Kristallkunde", Walter de Gruyter-Verlag, Berlin, New York, 1977

[27] G.Busch u. H.Schade, "Vorlesungen über Festkörperphysik", Birkhäuser-Verlag, Basel u. Stuttgart, 1973

[28] B.L. Crawford jr. u. W.H.Fletcher, J.Chem.Phys. 19, 141 (1951)

[29] U.Treiber u. S.Kemmler-Sack, Z.anorg.allg.Chem. im Druck (Pos. Nr. 17 des Verzeichnisses unter 1.)

[30] S.Kemmler-Sack u. I.Seemann, Z.anorg.allg.Chem. 424, 39 (1976)

[31] S.Kemmler-Sack, I.Seemann u. H.-J.Schittenhelm, Z.anorg.allg. Chem. 422, 115 (1976)

[32] H.-J.Schittenhelm, Dissertation, Tübingen, 1976

[33] A.B.Lever, "Inorganic Electronic Spectroscopy" Elsevier Publishing Company, Amsterdam, London, New York, 1968

[34] D.Reinen, Theor.Chim.Acta 5, 312 (1966)

[35] D.Reinen, Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 69, 82 (1965)

[36] P.Köhl u. D.Reinen, Z.anorg.allg.Chem. 433, 81 (1977)

[37] R.Reisfeld, E.Greenberg u. E.Biron, J.Solid State Chem. 9, 224 (1974)

[38] B.Blanzat, L.Boehm, C.K.Jørgensen, R.Reisfeld u. N.Spector, J.Solid State Chem. 32, 185 (1980)

[39] M.Faucher u. P.Caro, Mat.Res.Bull. 10, 1 (1975)

[40] H.-R.Halder u. W.Heise, "Einführung in die Kombinatorik", C.Hanser-Verlag, München/Wien 1976, S. 104 ff

[41] J.M.Ziman, "Prinzipien der Festkörpertheorie", Hrsg. P.Rennert, Verlag Harri Deutsch, Zürich u. Frankfurt/Main, 1975, S. 338 ff

[42] M.A.Stern, J.Math. 21, 91 (1840)

[43] E.Netto, "Lehrbuch der Kombinatorik", 2.Auflage erweitert von V.Brun u. Th.Skolem, Chelsea Publishing Company, New York 1927

[44] C.Calvo, H.N.Ng u. B.L.Chamberland, Inorg.Chem. 17, 699 (1978)

[45] S.Kemmler-Sack u. U.Treiber, Z.anorg.allg.Chem. 455, 65 (1979)

[46] K.R.Poeppelmeier, A.J.Jacobson u. J.M.Longo, Mat .Res.Bull. 15, 339 (1980)

[47] H.-J.Schittenhelm u. S.Kemmler-Sack, Z.anorg.allg.Chem. 445, 152 (1978)

[48] International Tables for X-Ray-Crystallography, Vol.I. Symmetr Groups. Edited by N.F.M.Henry u. K.Lonsdale; Published for the International Union of Crystallography by the Kynoch Press; Birmingham, England (1969)

[49] P.C.Donohue, L.Katz u. R.Ward, Inorg.Chem. 5, 339 (1966)

[50] J.Darriet, M.Drillon, G.Villeneuve u. P.Hagenmuller, J.Solid State Chem. 19, 213 (1976)

[51] R.C.Byrne u. C.W.Moeller, J.Solid State Chem. 2, 228 (1970)

[52] F.Seel, "Grundlagen der analytischen Chemie", Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße, 4.Auflage 1968 (2.Nachdruck)

[53] Gmelin - Handbuch der anorganischen Chemie 8.Auflage; "Nickel" Teil A II, Lieferung 2 (System-Nr. 57); Verlag Chemie Weinheim/Bergstraße, 1968

[54] E.Lange, Z.phys.Chem. 200, 97 (1952)

[55] C.Jörgensen, Acta Chem.Scand. 10, 1505 (1956)

[56] I.Fernandez, R.Greatrex u. N.N.Greenwood, J.Solid State Chem. 34, 121 (1980)

[57] R.D.Shannon, Acta Crystallogr. A32, 751 (1976)

[58] S.Kemmler-Sack u. I.Seemann, Z.anorg.allg.Chem. 424, 229 (1976

[59] H.-J.Schittenhelm u. S.Kemmler-Sack, Z.anorg.allg.Chem. 431, 144 (1977)

[60] A.Fadini, S.Kemmler-Sack, H.-J.Schittenhelm, H.-J.Rother u. U.Treiber, Z.anorg.allg.Chem. 454, 49 (1979)

[61] M.Ligeois-Duyckaerts u. P.Tarte, Spectrochim Acta 30A, 1771 (1974)

[62] M.Ligeois-Duyckaerts, Spectrochim.Acta 31A, 1585 (1975)

[63] S.Kemmler-Sack u. H.-J.Rother, Z.anorg.allg.Chem. 448, 143 (1979)

[64] I.Thumm, U.Treiber u. S.Kemmler-Sack, J.Solid State Chem. 35 156 (1980)

[65] R.J.Ziegler u. W.M.Risen jr., Inorg.Chem. 11, 2796 (1972)
[66] R.J.Ziegler, Ph.Thesis, Brown University Providence, Rhode Island, 1972
[67] D.Babel u. D.Greifeneder, Chemie-Ing.-Technik 39, 812 (1967)
[68] P.C.Selwood, "Magnetochemistry", Interscience Publishers, New York, London, 2nd edition, 1956
[69] U.Lehmann u. Hk.Müller-Buschbaum, Z.anorg.allg.Chem. 470, 59 (1980)
[70] J.Gopaltrishnan, G.Colsmann u. B.Reuter, Z.anorg.allg.Chem. 424, 155 (1976)
[71] L.Schütte, G.Colsmann u. B.Reuter, J.Solid State Chem. 27, 227 (1979)
[72] P.C.Donohue, E.L.McCann, Mat.Res.Bull. 12, 519 (1977)
[73] H.Bader u. S.Kemmler-Sack, Z.anorg.allg.Chem. 466, 97 (1980)
[74] E.Dürrschmidt u. S.Kemmler-Sack, Z.anorg.allg.Chem. 470, 109 (1980)
[75] S.Kemmler-Sack, A.Ehmann u. M.Herrmann, Z.anorg.allg.Chem. im Druck
[76] H.-U.Schaller u. S.Kemmler-Sack, Z.anorg.allg.Chem. im Druck (Mskr. Nr. 98/80)
[77] I.Thumm, U.Treiber u. S.Kemmler-Sack, Z.anorg.allg.Chem. im Druck
[78] J.G.Dickson, L.Katz u. R.Ward, J.Am.Chem.Soc. 83, 3026 (1961)
[79] L.Katz u. R.Ward, Inorg.Chem. 3, 205 (1964)
[80] G.Blasse, J.inorg.nucl.Chem. 27, 993 (1965)
[81] A.J.Jacobson u. A.J.Calvert, J.inorg.nucl.Chem. 40, 447 (1978)
[82] P.Köhl, Z.anorg.allg.Chem. 442, 280 (1978)
[83] U.Treiber u. S.Kemmler-Sack, Z.anorg.allg.Chem. 470, 95 (1980)
[84] F.Galasso u. J.Pyle, Inorg.Chem. 2, 482 (1963)
[85] A.J.Jacobson, B.M.Collins u. B.E.F.Fender, Acta Crystalogr. B32, 1083 (1976)
[86] F.Galasso u. J.Pyle, J.Phys.Chem. 67, 1561 (1963)
[87] F.Galasso, L.Katz u. R.Ward, J.Am.Chem.Soc. 81, 820 (1959)
[88] V.J.Tennery u. K.W.Hang, J.Am.Ceram.Soc. 53, 118 (1970)
[89] S.Kemmler-Sack, Z.anorg.allg.Chem. 461, 142 (1980)
[90] E.Schillinger, Wissenschaftliche Arbeit, Tübingen 1976
[91] C.K.Jørgensen, Advan.Chem.Phys. 5, 33 (1963)
[92] H.-J.Schittenhelm u. S.Kemmler-Sack, Z.anorg.allg.Chem. 425, 175 (1976)

[93] P.Köhl, U.Müller u. D.Reinen, Z.anorg.allg.Chem. 392, 124 (19
[94] M.Herrmann u. S.Kemmler-Sack, Z.anorg.allg.Chem. im Druck
[95] P.Köhl u. D.Reinen, Z.anorg.allg.Chem. 409, 257 (1974)
[96] D.Reinen, Ber.Bunsenges. Phys.Chem. 69, 76 (1965)
[97] D.Reinen, Monatsh.Chemie 96, 730 (1965)
[98] G.Blasse, J.Inorg.Nucl.Chem. 26, 1191 (1964)
[99] S.Kemmler-Sack u. M.Herrmann, Z.anorg.allg.Chem. im Druck
[100] R.D.Burbanks u. H.T.Evans, Acta Crystallogr. 1, 330 (1948)
[101] L.Katz u. R.Ward, Inorg.Chem. 3, 205 (1964)
[102] A.W.Sleight, J.Longo u. R.Ward, Inorg.Chem. 1, 245 (1962)
[103] I.S.Shaplygin u. V.B.Lazarev, Russ.Journal of Inorg.Chem. (Transl.) 21, 1279 (1976)
[104] R.F.Sarkozy u. B.L.Chamberland, Mat.Res.Bull. 8, 1351 (1973)
[105] R.C.Weast (Editor), "Handbook of Chemistry and Physics", 57th edition 1976-1977 CRC Press Cleveland
[106] H.Killinger, Wissenschaftliche Arbeit, Tübingen, 1980
[107] A.J.Griffiths u. S.Kemmler-Sack, Z.anorg.allg.Chem. 466, 116 (1980)
[108] S.Kemmler-Sack u. I.Seemann, Z.anorg.allg.Chem. 411, 61 (1975)
[109] H.-J.Rother, A.Fadini u. S.Kemmler-Sack, Z.anorg.allg.Chem. 463, 137 (1980)
[110] S.Kemmler-Sack, I.Jooss, W.R.Cyris u. A.Fadini, Z.anorg.allg. Chem. 453, 153 (1979)
[111] H.Roller, Dissertation, Tübingen, 1978
[112] A.J.Smith u. A.J.E.Welch, Acta Crystallogr. 13, 653 (1960)
[113] H.P.Rooksby u. E.A.D.White, Acta Crystallogr. 16, 888 (1963)
[114] C.Keller u. K.H.Walter, J.inorg.nucl.Chem. 27, 1247 (1965)
[115] P.N.Iyer u. A.J.Smith, Acta Crystallogr. 23, 740 (1967)
[116] B.Jezowska-Trzebiatowska, Pure Appl.Chem. 27, 89 (1971)
[117] V.Baran, Inorg.nucl.Chem.Letters 6, 375 (1970)
[118] R.M.Wing u. K.P.Callahan, Inorg.Chem. 3, 871 (1969)
[119] E.J.Baran, I.L.Botto, J.C.Pedregosa u. P.J.Aymonino, Monatsh. f.Chemie 109, 41 (1978)
[120] S.D.Ross, Spectrochim.Acta 27A, 1837 (1971)
[121] P.Tarte, M.J.Pottier u. A.M.Procès, Spectrochim.Acta, 29A, 1017 (1973)
[122] B.Jezowska-Trzebiatowska, J.Hanuza u. W.Wojciechowski, Spectrochim.Acta 23A, 2631 (1967)

[123] Th.Moeller in "Comprehensive Inorganic Chemistry". Edited by J.C.Bailav jr., H.J. Emeléus, Sir R.Nyholm u. A.F.Trotman-Dickenson; S.1ff, Pergamon Press, Oxford, New York, Toronto, Sydney, Braunschweig 1973

[124] G.Blasse in "Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth", Vol.4; Non-Metallic Compounds II. Edited by K.A.Gschneider jr., L.R.Eyring; Kapitel 34, S.237ff; North-Holland Publishing Company, Amsterdam, New York, Oxford 1979

[125] S.Kemmler-Sack, Z.anorg.allg.Chem. im Druck

[126] M.Shelef u.H.S.Gandhi, Plat.Met.Rev. 18, 2 (1974)

[127] U.Treiber, S.Kemmler-Sack, A.Ehmann, H.-U.Schaller, E.Dürr-schmidt, I.Thumm u. H.Bader, Z.anorg.allg.Chem. im Druck (Pos. Nr. 19 des Verzeichnisses unter 1.)

[128] K.Obländer, VDI-Nachrichten v. 7.Juni 1974

[129] W.M.Weigert, E.Koberstein, E.Lakatos u. J.Henzel, Chemie-Ing.-Techn. 46, 1023 (1974)

[130] K.Obländer, J.Abthoff u.F.Nunnemann, "Die katalytische Nach-verbrennung", Untertürkheim 1976; Herausgegeben von der Daimler-Benz A.G.

[131] F.G.Dwyer, Catalysis Rev. 6, 261 (1972)

[132] L.Erdey, "Theorie u. Praxis der gravimetrischen Analyse", Band II, S. 682; Akademiae Kiadó Budapest 1964

[133] G.Jander, K.F.Jahr u. H.Knoll, "Maßanalyse", Sammlung Göschen Band 221/221a, Walter de Gruyter & Co., Berlin 1969

[134] P.Spacu u. C.Gheorghiu, Z.analyt.Chem. 174, 340 (1960)

[135] F.W.Küster, A.Thiel, K.Fischbeck, "Logarithmische Rechentafeln", 100.Auflage, Walter de Gruyter & Co., Berlin 1969

Dank

Frau R.Hüpper danke ich herzlich für die Anfertigung der Röntgenspektren sowie Herrn Prof.Dr.E.Lindner und Herrn G.Farag für die Aufnahme der Raman- und FIR-Spektren. Das Ramanspekrtum von $Ba_3MgRu_2O_9$ wurde freundlicherweise von Herrn Dr.W.Krasser in der Kernforschungsanlage Juelich gemessen. Herrn Dr.A.Fadini gilt mein Dank für die Diskussionen über schwingungsspektroskopische Fragestellungen.

Für die experimentelle Mithilfe bei Teilen dieser Arbeit danke ich meinen ehemaligen Praktikanten: Herrn G.Becker, Frau K.Heussen, Frau P.Kleinmaier,Herrn W.Koch, Herrn R. Lanz, Herrn U.Leyrer, Frau S.Meyer, Herrn K.Nauenburg, Frau M.Schäfer, Herrn T.U.Stephani und Herrn K.P.Vogges.

Lebenslauf

Ulrich Treiber,
geboren am 21.September 1949 in Stuttgart als Sohn des Lehrers Richard Treiber und seiner Ehefrau Erna, geb. Paule; seit Juni 1976 verheiratet mit Hanna, geb. Pazoła.

Schulbildung

1956-1960 Grundschule in Holzelfingen
1960-1968 Friedrich-List-Gymnasium in Reutlingen;
Reifezeugnis vom 29.5.68

Studium

Ab Wintersemester 1968/69 Studium der Chemie an der Eberhard-Karls-Universität in Tübingen;
Abschluß des Vordiploms am 29.10.1970
Hauptdiplomprüfung im Dezember 1973
Diplomarbeit vom 1.5.1974 bis 23.12.1974 :
"Untersuchungen an Uran-Wolfram-Mischkristallen des Typs $A_2BU_{1-x}W_xO_6$."
Anfertigung der Dissertation von Januar 1975 bis März 1981 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen unter Anleitung von Frau Professor Dr.S.Kemmler-Sack:
"Struktur und Eigenschaften von Sauerstoffperowskiten mit Edelmetallkationen sowie Nb(V), Ta(V) und Sb(V)."

Assistententätigkeit

Seit 1.6.1979 wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen; betraut mit Unterrichtsaufgaben im anorganisch - analytischen Praktikum für Chemiker.

Meine akademischen Lehrer waren:

D.Babel, M.Baumann, E.Bayer, W.Braun, E.Breitmaier, R.Hamm, M.Hanack, G.Häfelinger, V.Hoffmann, S.Kemmler-Sack, H.Kessler, G.Kortüm, W.Kraus, H.Krüger, D.Krug, U.Kunze, E.Lindner, I.-P.Lorenz, H.Mauser, E.Müller, H.Oberhammer, D.Oelkrug, G.Opitz, H.Pauschmann, G.Pausewang, H.Rau, A.Rieker, W.Rüdorff, W.Rundel, W.Schweizer, F.Seelig, H.Stegmann, J.Strähle, E.Stumpp, H.Suhr, W.Voelter und W.Zeil.